

AUFLÖSUNGSMECHANISMUS
VON GLASIG AMORPHEN POLYMEREN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georges Raptis
aus Mithimna

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A U F L Ö S U N G S M E C H A N I S M U S
V O N G L A S I G A M O R P H E N P O L Y M E R E N

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georges Raptis
aus Mithimna

1. Referent: Prof. Dr. K. Ueberreiter

2. Referent: Prof. Dr. K.J. Vetter

Tag der mündlichen Prüfung: 18.2.1969

Tag der Promotion:

23. JUNI 1969



INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	EXPERIMENTELLER TEIL	3
21	S u b s t a n z e n	3
211	Polymerisation	3
212	Fraktionierung	5
213	Molekulargewichtsbestimmung	6
2131	Molekulargewichtsbestimmung nach Mark-Houwink	7
2132	Molekulargewichtsbestimmung nach Stockmeyer-Fixman	7
214	Lösungsmittel	8
22	M e ß a n o r d n u n g e n	9
221	Mikroskopanordnung	9
2211	Probenherstellung	10
2212	Apparatives	10
2213	Durchführung einer Messung	10
222	Differential-Refraktometer	11
2221	Allgemeines	11
2222	Auflösungsvorrichtung	13
2223	Strahlengang	14
2224	Grenzen der Anwendung des Differential-Refraktometers	15
2225	Herstellung der Auflösungsproben	16
2226	Durchführung des Auflösungsversuches	16
2227	Eichung	17
223	Beschreibung der Auflösung	18
224	Messungen am Interferenz-Mikroskop	19
23	M e ß e r g e b n i s s e	20
231	Fehlerbesprechung	21
232	Auflösungsgeschwindigkeit getemperter Polymeren	22
233	Oberflächenzunahme während der Auflösung	23
3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	24
31	A l l g e m e i n e s	24
32	T e m p e r a t u r a b h ä n g i g k e i t d e s A u f l ö s u n g s p r o z e s s e s	34
321	Auflösungsgeschwindigkeit	34
322	Quellschicht	34
323	Diffusionskoeffizient	36
324	Aktivierungsenergie	36

33	A b h ä n g i g k e i t d e s A u f l ö s u n g s - p r o z e s s e s v o m M o l e k u l a r - g e w i c h t d e s P o l y m e r e n	38
331	D i f f u s i o n	38
332	Q u e l l s c h i c h t	38
333	A u f l ö s u n g s g e s c h w i n d i g k e i t	40
34	A u f l ö s u n g s p r o z e ß u n d L ö s u n g s m i t t e l	41
45	G e l t e m p e r a t u r	44
451	G e l t e m p e r a t u r u n d M o l e k u l a r g e w i c h t d e s P o l y m e r e n	44
352	A b h ä n g i g k e i t d e r G e l t e m p e r a t u r v o n d e r t h e r m o d y n a m i s c h e n G ü t e d e s L ö s u n g s m i t t e l s	45
353	E i n f l u ß d e r S t r ö m u n g d e s L ö s u n g s m i t t e l s a u f d i e G e l t e m p e r a t u r	46
4	Z U S A M M E N F A S S U N G	46
5	T A B E L L E N	50
6	A B B I L D U N G E N	86
7	L I T E R A T U R	106

1 EINLEITUNG

Der Auflösungsvorgang ist wegen seiner Wichtigkeit für die praktische Anwendung von Werkstoffen Gegenstand vieler Untersuchungen¹⁻²⁵. Er wird in der Literatur als thermodynamisches¹⁻⁴ und als kinetisches⁵⁻²⁵ Problem behandelt.

Die vorliegende Arbeit soll sich mit der Auflösungsgeschwindigkeit von glasig amorphen Polymeren befassen. Delmonte¹¹, Taube und Hoard¹², De Haan¹³, Corbiere und Mitarbeiter¹⁴ führten als erste Untersuchungen auf dem Gebiet der Kinetik des Auflösungsprozesses der Polymeren durch. Ihre Messungen waren aber meistens qualitativer Natur. Eingehender befaßten sich Ueberreiter¹⁶⁻¹⁸, Asmussen¹⁹⁻²² und Kirchner²³ mit dem Problem des Auflösungsvorganges von Polymeren in organischen Lösungsmitteln. Sie fanden u.a.: Wird ein aufzulösender Stoff in eine strömende Flüssigkeit gebracht, so bildet sich an der Oberfläche des festen Stoffes eine Diffusionsgrenzschicht, in der die Konzentration von Eins auf Null abfällt. Nach einer nichtstationären Quellungsphase stellt sich ein stationärer Zustand der Auflösung ein, wobei das Bezugssystem durch die wandernde Grenzschicht festgelegt ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird dabei durch die Verschiebung der Grenzfläche in der Zeiteinheit gegeben. Findet die Auflösung in endlicher Lösungsmittelmenge statt, dann liegt solange ein quasi stationärer Prozeß vor, wie der lineare Verlauf der Auflösung durch die Konzentrationszunahme nicht merklich beeinflußt wird. Der Auflösungsvorgang während des stationären Zustandes kann durch das 1. Ficksche Gesetz²⁶ beschrieben werden, wenn das Bezugssystem mit der Grenzschicht wandert und wenn die Diffusion senkrecht zur Polymeroberfläche betrachtet wird.

$$s = -D_i^V (d\varphi_i/dx) \quad (1)$$

Hierbei ist: D_i^V der differentielle gemeinsame Volumendiffusionskoeffizient des Stoffes i in cm^2/sec ; s die Auflösungsgeschwindigkeit in cm/sec ; und $d\varphi_i/dx$ der Volumenbruchgradient des Stoffes i . Nach der Integration der Gl.(1) in den Grenzen $0 > \varphi > 1$ und $0 > x > s$, wobei s die Dicke der Grenzschicht ist,

erhalten wir

$$s = D / s$$

(2)

Hierbei ist $\bar{D}$ der mittlere Diffusionskoeffizient.

Die Mischphase zwischen Polymer und Lösungsmittel setzt sich zusammen aus der Infiltrations-, der Glas-, der gummielastischen und der Solschicht. In der Infiltrationsschicht, die dem reinen Polymeren am nächsten liegt, werden die Hohlräume des glasig amorphen Polymeren gefüllt, ohne daß das Gerüst des Polymerstoffes verändert wird. In der Glasschicht hat bereits eine Solvation der Makromoleküle begonnen. Die Polymerstruktur ist aber noch glasig erstarrt. Die Glasschicht wird zum Lösungsmittel hin durch die Glaskonzentration begrenzt. Daran schließt sich die gummielastische Schicht an, in der die Makromoleküle durch das Lösungsmittel so verdünnt sind, daß das Stoffsystem in dieser Schicht in gummielastischer Form vorliegt. Zum Lösungsmittel hin wird die Mischphase durch die Strömungsschicht abgeschlossen, in der der Polymerverband so weit gelockert ist, daß Fließerscheinungen auftreten. Die Strömung des angrenzenden Lösungsmittels ist in der Lage, die Strömungsschicht mitfließen zu lassen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit dem Verhalten der gummielastischen Schicht. In einer vorläufigen Studie²⁴ wurde beobachtet, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur der Auflösung keine gummielastische Schicht mehr auftritt. Am Beispiel der Auflösung des Polymethacrylsäure-methyl-esters (PMMA) soll dieses Phänomen genau untersucht und diskutiert werden. Als Parameter dienen das Molekulargewicht und die Vorbehandlung des Polymeren, die Art und das Molekulargewicht des Lösungsmittels, sowie die Auflösungstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels.

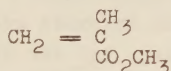
2 EXPERIMENTELLER TEIL

2I Substanzen

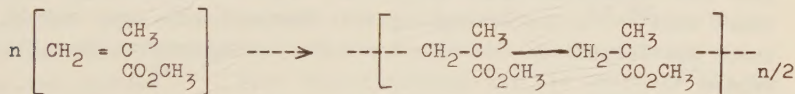
Für die Durchführung dieser Arbeit wurden verschiedene Polymerisate des Methacrylsäuremethylesters hergestellt und anschließend im Aceton fraktioniert. Die Auflösung der fraktionierten Polymeren wurde in einigen Estern, Ketonen und chlorierten Paraffinen durchgeführt.

2II Polymerisation

Der monomere Methacrylsäuremethylester (MMA)

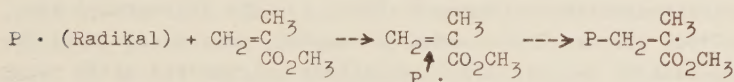


hat die Fähigkeit, seine π -Bindung zwischen der α - und β -Stelle aufzulösen und mit anderen Monomeren durch Bildung von σ -Bindungen²⁷ zu hochmolekularen Verbindungen zu polymerisieren²⁸.

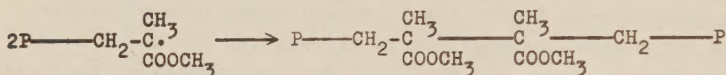


Dieser Vorgang ist eine Kettenreaktion und kann durch Radikale oder durch Anionen gestartet werden²⁸⁻²⁹. In dieser Arbeit wird eine radikalische Polymerisation durchgeführt.

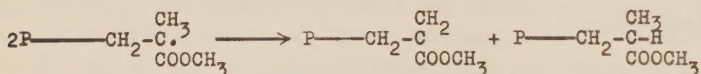
Die Startreaktion der Polymerisierung besteht in der Aktivierung der Doppelbindung des Monermoleküls durch die Anlagerung eines Radikals. Das eine π -Elektron bildet mit dem Radikal eine σ -Bindung, während das andere einsame Elektron übrig bleibt. So entsteht ein neues Radikal.



Die Wachstumsreaktion besteht aus einer raschen Addition des neuen Radikals an weiteren Monomeren. Die Abbruchreaktion erfolgt durch die Kombination von zwei Radikalen,



oder durch eine Disproportionierung in gesättigte und ungesättigte Kettenenden.



Die Radikale werden meistens durch Peroxide geliefert³⁰. Eine rein thermische Polymerisationsauslösung, bei der die Radikale durch eine Homolyse des Elektronenpaares entstehen, ist wegen der hohen Aktivierungsenergie unwahrscheinlich³¹. Für das MMA ist noch ungeklärt, ob seine Polymerisation ohne Peroxidzusatz auf einer Homolyse der Doppelbindung basiert, oder ob sie durch Fremdstoffe initiiert wird^{28,32}. Die Kettenlänge der Makromoleküle kann sowohl durch die Temperatur als auch durch den Peroxidzusatz beeinflusst werden³³.

In dieser Arbeit wurde das Monomere sowohl ohne irgendwelche Zusätze als auch mit Peroxidzusatz im Blockverfahren polymerisiert. Dazu wurde das Monomere mit 5 % -iger NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet und zweimal bei 10 mm Hg destilliert³⁴. Es ist so vom Stabilisator Hydrochinon befreit, der die gebildeten Radikale abfängt und eine Polymerisierung verhindert³⁴⁻³⁶.

Zur rein thermischen Polymerisation wurden 20-30 g Monomeres in einem abgeschlossenen Bombenrohr unter Stickstoff bei 100, 150, 200 und 250° C polymerisiert³⁷. Die Polymerisationszeit wurde der Polymerisationstemperatur angepaßt (Tab. 1). Die Polymerprodukte, die bei 100, 150 und 200° C erhalten wurden, erwiesen zu hohe Molekulargewichte. Das bei 250° C erhaltene Polymerisat hatte dagegen einen niedrigen Polymerisationsgrad. Um die erwünschten Makromolekülkettenlängen zu erhalten, erschien daher eine Polymerisation

des MMA mit Peroxidzusatz ratsam. Dazu wurde das Di-tertiäre-Butylperoxid genommen, welches oberhalb 120 °C in zwei Tert.-Butoxi-Radikale zerfällt³⁸⁻⁴⁰, die sich unmittelbar an Monomere addieren⁴¹.



Das Peroxid wird vor seiner Verwendung durch Waschen und Vakuumdestillation gereinigt^{42,43}. Das Monomere wurde mit einem bestimmten Peroxidgehalt (Tab. 2) meistens bei 150 °C im Bombenrohr drei bis vier Stunden polymerisiert. In der Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der bei 150 °C erhaltenen Polymerisate vom Peroxidgehalt.

212 Fraktionierung

Synthetisch hergestellte hochpolymere Substanzen bestehen aus Molekülen verschiedener Größe. Man bezeichnet sie auch daher "Polymolekular" oder "Polydispers". Werden genügend einheitliche Molekulargewichte benötigt, so können sie durch eine Fraktionierung erhalten werden^{44,45}. Eine Fraktionierung liefert Polymere mit Molekulargewichten, die nur in engen Grenzen streuen⁴⁶⁻⁴⁷. Sie basiert auf dem Phänomen der Entmischung, bei der ein System bei gewissen Temperaturen in zwei Phasen zerfällt. Makromolekulare Lösungen zeigen analoge Verhältnisse zu den niedermolekularen Flüssigkeitsgemischen mit Mischungslücke. Bei der Fraktionierung macht man sich die Tatsache zunutze, daß die Entmischung von hochmolekularen Lösungen vom Polymerisationsgrad abhängt⁴⁴⁻⁴⁷. Durch Zugabe von einem Fällungsmittel oder durch Abkühlung der Lösung von Hochpolymeren fallen zuerst die Polymeren mit dem höchsten Molekulargewicht als Gel aus. Nach weiterer Zugabe des Fällungsmittels oder Abkühlung gehen nach und nach die kürzeren Ketten in die Gelphase über. So erhält man Fraktionen mit verschiedenen Molekulargewichten. Der umgekehrte Weg, nämlich die fraktionierte Auflösung (Extraktionsfraktionierung), kann ebenfalls angewandt werden⁴⁸⁻⁴⁹. Für die in dieser Arbeit angewandte fraktionierte Fällung wurden

183 g Polymerisat (näheres Tab. 3) in 16 Liter Aceton gelöst. Diese Polymerlösung wurde bei 30 °C mit einem Liter Wasser und zwei Liter Methanol bis zur anfänglichen Trübung versetzt. Die Trübung verschwand wieder bei Temperaturerhöhung auf 32 °C. Dann wurde die Temperatur auf 25 °C herabgesetzt und die ausgefallene 1. Fraktion des Polymeren abgetrennt⁵⁰. Die sechsmalige Wiederholung dieses Prozesses mit reinem Methanol als Fällungsmittel lieferte die Fraktionen 1 - 6. Nach den ersten sechs Fraktionen diente ein Methanol-Wasser-Gemisch und zum Schluß nur Wasser als Fällungsmittel. Wasser ist wegen seines geringen Lösungsvermögen an PMMA ein viel stärkeres Fällungsmittel als Methanol⁵¹. Auf diese Weise wurden achtzehn Fraktionen erhalten, die nach der Abtrennung umgefällt und bei 100°C und 1 mm Hg getrocknet wurden. Abb. 3 zeigt die differentielle Verteilungskurve des nach Tab. 3 zusammengesetzten Ausgangsproduktes. Die Polymermenge einer Fraktion betrug rund 5 g. Da für die Auflösungsversuche diese Polymermenge nicht ausreichte, wurde die Zahl der Fraktionen durch Kombinationen der Fraktionen 7+8; 9+10; 11+12; 13+14; und 15+16 von 18 auf 13 reduziert (siehe Tab. 4).

213 Molekulargewichtsbestimmung

Das Molekulargewicht einer Substanz kann durch verschiedene absolute Meßmethoden wie z.B. die Messung der Siedepunktserhöhung, des osmotischen Druckes und anderer Eigenschaften ermittelt werden. Da aber derartige Messungen nur für einen begrenzten Molekulargewichtsbereich anwendbar und apparativ schwierig durchzuführen sind, werden oft relative Messungen herangezogen, wie z.B. die Messung der Viskosität.

In dieser Arbeit erfolgt die Molekulargewichtsbestimmung des PMMA durch Messung der Viskosität seiner benzolischen Lösung mit Hilfe des Durchlauf-Viskosimeters nach Umstätter⁵²⁺⁵³. Aus den gemessenen Durchlaufzeiten der Polymerlösung (t_L) und des reinen Lösungsmittels (t_{LM}) bei 20 °C wird die relative ($\eta_{rel} = t_L/t_{LM}$) und die spezifische Viskosität ($\eta_{sp} = (t_L - t_{LM})/t_{LM}$) erhalten. Aus der spezifischen Viskosität und der Konzentration (c) kann die Viskositätszahl ($[\eta]$)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (3)$$

sowohl rechnerisch⁵⁴⁺⁵⁵ als auch graphisch⁵⁶⁻⁶⁰ ermittelt werden. Abb. 2 zeigt die graphische Darstellung für die Extrapolation der Viskositätszahlen der einzelnen PMMA-Fractionen in Benzol bei 20 °C. Aus der Viskositätszahl ist das Molekulargewicht nach Mark-Houwink und nach Stockmeyer-Fixman berechenbar.

2I3I Molekulargewichtsbestimmung nach Mark-Houwink

Mark⁶¹ und Houwink⁶² geben die Gleichung

$$[\eta] = K \cdot (M_p)^a \quad (4)$$

zur Berechnung von Molekulargewichten aus der Viskositätszahl an. Dabei sind K und a für ein bestimmtes System in weiten Grenzen des Molekulargewichtes von Polymeren (M_p) unabhängige Konstanten. Für den Fall, daß die Viskositätszahl der benzolischen Lösung von PMMA in cm³/g bei 20 °C gemessen wird, gibt Meyerhoff⁶³ die Konstanten K und a mit

$$K = 5,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad a = 0,76$$

an. Diese Konstanten gelten im Molekulargewichts-Bereich

$$8\,000\,000 > M > 40\,000$$

sowohl für fraktionierte als auch für nicht fraktionierte Produkte⁶⁴. Mit dieser Methode wurden die Molekulargewichte der Ausgangspolymerisate und einiger Fractionen berechnet. Sie sind in den Tab. I, 2 und 4 enthalten.

2I32 Molekulargewichtsbestimmung nach Stockmeyer-Fixman

Die Methode von Stockmeyer und Fixman⁶⁵ ermöglicht die Berechnung von niedrigeren Molekulargewichten als 40 000 aus der Grenzviskositätszahl, weil sie die Abhängigkeit der Konstanten a und K der Gl. (4) vom Molekulargewicht berücksichtigt. Stockmeyer und Fixman geben dafür die Gleichung

$$[\eta] = A \cdot M_p^{0,5} + B \cdot M_p \quad (5)$$

wobei A und B Stoffkonstanten sind. Diese Gleichung muß vor der Verwendung geeicht werden. Dazu wurden Messungen des Molekulargewichtes und der Grenzviskositätszahl des PMMA im Benzol bei 20 °C aus der Literatur genommen⁶⁶⁻⁶⁸. Aus der graphischen Darstellung der Literaturwerte $[\eta]/M_P^{0,5}$ gegen $M_P^{0,5}$ konnten A und B extrapoliert werden.

$$A = 0,075 \frac{\text{cm}^3 \text{ Mol}^{1/2}}{\text{g}^{3/2}} \quad ; \quad B = 1,033 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}}{\text{g}^2}$$

Setzt man in Gl. (5) die A- und B-Werte ein, so erhält man

$$[\eta] = 0,075 \cdot M_P^{0,5} + 1,033 \cdot 10^{-4} \cdot M_P \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung kann bei gemessener Viskositätszahl $[\eta]$ im System PMMA - Benzol bei 20 °C das Molekulargewicht des Polymeren berechnet werden. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse. Im weiteren werden die nach Stockmeyer-Fixman bestimmten Molekulargewichte berücksichtigt.

2I4 Lösungsmittel

Die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit von PMMA wurde in mehreren Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und sorgfältig destilliert. Hierzu wurden folgende Lösungsmittel (LM) angewandt: (Ihre Abkürzungen werden für Tabellen und Abbildungen benutzt).

Die Ester	Essigsäuremethylester	(ME)
	Essigsäureäthylester	(AE)
	Essigsäureisopropylester	(PR)
	Essigsäureiso. lester	(AM)
	Bernsteinsäuredimethylester	(BD)

Die Ketone

Aceton	(A)
Methyläthylketon	(MA)
Diäthylketon	(DA)
Methylisobutylketon	(MB)
Cyclohexanon	(CH)

Die chlorierten Paraffine

Dichlormethan	(DM)
Chloroform	(CF)
Tetrachlorkohlenstoff	(TC)
1.2.Dichloräthan	(DC)
Pentachloräthan	(PC)

22 M e ß a n o r d n u n g e n

Zwei Meßanordnungen werden zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit angewandt. Die eine Apparatur ermöglicht durch ein Mikroskop die Beobachtung und Messung der Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels ins Polymere. Die andere erlaubt die Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Messung der Konzentrationszunahme mit Hilfe eines Differential-Refraktometers.

221 Mikroskopanordnung

Die Grenzfläche von zwei durchsichtigen Stoffen mit unterschiedlichen Brechungsindizes wird mit dem Mikroskop als eine schwarze Linie wahrgenommen⁶⁹. Wenn der eine Stoff sich im anderen auflöst, verschiebt sich diese Grenzlinie zum sich auflösenden Material hin. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung gibt direkt die Auflösungsgeschwindigkeit des festen Stoffes in dem Lösungsmittel an. Dieses Prinzip hat zuerst Hartley^{70,71} bei der nichtstationären Auflösung von Polymeren angewandt.

22I1 Probenherstellung

Zur Durchführung der Messungen müssen die Auflösungsproben hergestellt werden. Zwischen zwei Objektträgern wird unter Druck das aufzulösende Polymere mit dispergierten Rußteilchen eingeschmolzen. Durch die Rußteilchen wird die Grenzschicht zwischen Polymer und Lösungsmittel sichtbar. Eine konstante Dicke der Probe von 0,01 (cm) wird durch zwei Distanzscheiben, die zwischen die Objektträger geschoben werden, garantiert. Objektträger und Polymerprobe werden dann miteinander in der Weise mit Araldit-Harz fixiert, daß das Lösungsmittel durch einen Kanal mit dem Querschnitt von $0,01 \times 0,15$ (cm²) an der Probe vorbeifließen kann. Abb. 4 zeigt eine schematische Darstellung der Auflösungsprobe.

22I2 Apparatives

Die Meßapparatur besteht aus einem Mikroskop, das mit einer Okularscala, auswechselbaren Objektiven und einem Objektischthermostaten ausgerüstet ist. Der Thermostat nimmt die Polymerprobe auf und erlaubt Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit zwischen Zimmertemperatur und 150 °C bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,3$ °C. Das Lösungsmittel wird über eine Dosierpumpe durch eine temperierte Kanüle an die Polymerprobe geführt und am anderen Ende des Strömungskanal abgesaugt (Abb. 4).

22I3 Durchführung einer Messung

Der Thermostat mit der Polymerprobe wird auf die Meßtemperatur gebracht und danach die Dosierpumpe in Betrieb gesetzt. Sobald das Lösungsmittel das Polymere erreicht, wird die Verschiebung der Grenzlinie in Abhängigkeit von der Zeit mit einem geeichten Okularmikrometer registriert. Diese Verschiebung ergibt nach Umrechnung die Auflösungsgeschwindigkeit in (cm/sec). Die Bewegung der Rußteilchen ermöglicht darüber hinaus die Bestimmung der Dicke der gummielastischen und der Strömungsschicht. Die Teilchen bewegen

sich, wie Abb. 5 zeigt, in der gummielastischen Schicht senkrecht zur Grenzlinie und werden in der Strömungsschicht allmählich vom strömenden Lösungsmittel mitgerissen. Zum Schluß bewegen sie sich wie die Strömung des Lösungsmittels parallel zur Grenzlinie. Der Abstand zwischen der Grenzlinie und den vom reinen Lösungsmittel erfaßten Rußteilchen gibt die Dicke der gummielastischen und Strömungsschicht.

Die Messungen der unterschiedlichen Auflösungsgeschwindigkeiten (10^{-8} - 10^{-4} cm/sec) und Grenzsichtdicken (0,0 - 0,1 cm) werden durch die Wahl der entsprechenden Objektive des Mikroskops ermöglicht. Die Dauer eines Auflösungsversuches liegt zwischen vier Tagen und fünf Minuten. Die Faktoren der Mikroskopanordnung für die Ermittlung der Grenzsichtdicke (δ) in cm und der Auflösungsgeschwindigkeit in cm/sec sind folgende:

Vergrößerung	Eichfaktor in cm/skt	Eichfaktor in (cm·min)/(skt·sec)
6 x (32/0,3)	$0,626 \times 10^{-3}$	$1,043 \times 10^{-5}$
6 x (6/0,18)	$1,986 \times 10^{-3}$	$3,310 \times 10^{-5}$
6 x (3,5/0,1)	$3,448 \times 10^{-3}$	$5,747 \times 10^{-5}$

222 Differential-Refraktometer

2221 Allgemeines

Zumeist beruht die Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeit auf Konzentrationsmessungen. Sie unterscheiden sich untereinander in der Art der Konzentrationsbestimmung. Als elegante und genaue Bestimmungsart bietet sich die Messung des Brechungsindex an, wenn der Unterschied der optischen Dichten zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff relativ groß ist. Verschiedene Arten von Refraktometern werden für Konzentrationsmessungen verwendet⁷². Asmussen¹⁹⁻²², Ueberreiter¹⁶⁻¹⁸ und Kirchner²³ haben z.B. das Eintauch-Refraktometer für Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit herangezogen. In dieser Arbeit werden die Auflösungsgeschwindigkeiten mit einem Differential-Refraktometer bestimmt. Es werden relative Differenz-

messungen in einer Küvette durchgeführt, die mit einer Trennwand in zwei Zellen geteilt ist. In der einen Zelle befindet sich die zu messende Lösung und in der anderen das Lösungsmittel. Ein Lichtstrahl, der schräg auf die Trennwand fällt, erleidet eine Ablenkung dem Verhältnis der Brechungsindizes der zwei Medien der Küvette entsprechend. Ist das Brechungsinkrement (dn/dc) unabhängig von der Konzentration, dann ist die Ablenkung des Lichtstrahles der Konzentration der Lösung proportional. Je größer der Einfallswinkel des Strahles auf die Trennwand ist, um so stärker ist die Ablenkung. Er darf aber den Winkel der Totalreflexion nicht erreichen, der vom Verhältnis der Brechungsindizes des Lösungsmittels und des Materials der Trennwand bestimmt wird.

Da der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex von Flüssigkeiten rund $4 \cdot 10^{-4}$ ($\Delta n/^{\circ}C$) beträgt, erfordern Messungen mit einfachen Refraktometern höchste Temperaturkonstanz. Bei einer geforderten Genauigkeit von $\Delta n = \pm 10^{-6}$ ist ein Temperaturfehler von nur $\Delta t = \pm 0,002^{\circ}C$ zulässig. Bei einem Differential-Refraktometer mit derselben Genauigkeit ist außerhalb der Küvette sogar eine Temperaturschwankung von $\pm 0,1^{\circ}C$ noch erlaubt, ohne die Meßgenauigkeit zu beeinflussen. Es ist nur darauf zu achten, daß ein Temperaturausgleich von $\pm 0,002^{\circ}C$ zwischen Lösungsmittel und Lösung innerhalb der Küvette stattfindet. Aus diesem Grund ist in der Regel die Empfindlichkeit eines Differential-Refraktometers mit $\Delta n = \pm 10^{-6}$ größer als die eines einfachen Refraktometers.

Differential-Refraktometer wurden zuerst 1893 von Hallwachs⁷³ und später von Rau und Roseweare⁷⁴, von Button⁷⁵ und von Brice⁷⁶⁺⁷⁷ und Mitarbeiter und anderen⁷⁸⁻⁸⁰ beschrieben. Claeson⁸¹ und viele andere⁸²⁻⁸⁷ haben später eine Reihe von Differential-Refraktometern entwickelt, die eine automatische und kontinuierliche Registrierung der Änderung des Brechungsindex ermöglichen. Bodmann⁸⁸ erhöhte die Präzision des Differential-Refraktometers durch photometrische Auswertung auf $\Delta n \pm 2 \cdot 10^{-7}$.

2222 Auflösungsapparatur

Abb. 6 zeigt schematisch die Auflösungsapparatur, die zur Messung der Auflösungs geschwindigkeit in dieser Arbeit verwendet wurde. Sie besteht aus der in zwei Zellen geteilten Küvette (1) $40 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$. Beide Zellen sind mit Lösungsmittel gefüllt. In der einen Zelle (1_L) wird die Polymerprobe (2_L) aufgelöst; die andere (1_V) dient zum Vergleich. Jede Zelle trägt nach oben eine Bohrung, durch die das Lösungsmittel und die Proben eingeführt werden. Vor und während der Auflösung werden die Bohrungen luftdicht abgeschlossen, um Verdunstung zu vermeiden. Die Flüssigkeiten werden mit zwei Magnetrührern (4), deren Rührfrequenz sich stufenlos regeln läßt, gerührt. Um Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen, ist die Küvette in einen Thermostaten (5) gebracht worden, der bei einer Temperaturkonstanz $\pm 0,1^\circ \text{C}$ bis auf 140°C aufgeheizt werden kann.

Die Polymerprobe soll vor dem Auflösen dieselbe Temperatur haben wie die Flüssigkeit in der Küvette. Sie zeigte aber trotz Temperierung oberhalb der Küvette (7) im Thermostaten und guter Isolierung bei hohen Temperaturen eine maximal $0,1^\circ \text{C}$ niedrigere Temperatur als die Küvette. Diese Temperaturdifferenz verursacht zu Beginn der Auflösung eine unkontrollierbare Veränderung des Brechungsindex n_2 in der Zelle (1_L). Die Temperaturgleichheit in beiden Medien ist nicht gegeben, womit auch die Messung gestört ist. Um das zu vermeiden, wurde am Anfang der Auflösung eine Blindprobe (2_V) mit der gleichen Temperatur und Masse wie die Polymerprobe in die Vergleichszelle eingeführt. Auf diese Weise wird die Temperaturgleichheit in den beiden Zellen während des gesamten Versuches erhalten.

Für die Durchführung der Auflösungsmessungen mußte die günstigste Lage der Polymerprobe im Lösungsmittel gefunden werden. Drei verschiedene Stellungen sind in Betracht gezogen und geprüft worden. In der ersten war die freie Oberfläche der Probe nach oben orientiert. In der zweiten war sie um 45° geneigt und in der dritten senkrecht. Es hat sich gezeigt, daß bei horizontaler und schräger Probenoberfläche, die Auflösungs geschwindigkeit ständig abnahm (siehe auch Abb. 7). Die Ursache dafür ist, daß die Lösungsmittelströ-

mung durch den Nöpfchenrand behindert wird. Deswegen nahm die Quellschicht bei beiden Stellungen mit fortschreitender Auflösungsgeschwindigkeit zu. Bei der senkrecht gelagerten Probenoberfläche war die Auflösungsgeschwindigkeit schneller und blieb über einen größeren Bereich konstant (Abb. 7). Die Messungen wurden deshalb bei senkrecht orientierter Oberfläche durchgeführt.

2223 Strahlengang

Abb. 8 zeigt schematisch den Strahlengang des Differential-Refraktometers, der für die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren in dieser Arbeit verwendet wurde. Der Lichtstrahl wird von der Lichtquelle (1) über den Spalt (4) und den Spiegel (5) zur Küvette (8) geführt. Er durchläuft zweimal die Medien in der Küvette, da er an der verspiegelten Rückwand (9) der Küvette reflektiert wird. Mit Hilfe der Linse (6) erzeugt er ein reelles Bild (10) des Spaltes, das mit dem Mikroskop (11) beobachtet werden kann. Wenn das Medium in einer Zelle der Küvette seinen Brechungsindex (n_2) (durch Konzentrationserhöhung) ändert, erleidet der Strahl eine Ablenkung, die sich als Verschiebung des reellen Bildes äußert. Diese Verschiebung kann mit der Mikrometerschraube (12) des Mikroskops in Skalenteilen gemessen werden. Da der Brechungsindex (n_1) des reinen Lösungsmittels in der Vergleichszelle (Abb. 6; 1_v) unverändert bleibt, ist die Verschiebung des reellen Bildes ein Maß für die Änderung des Brechungsindex (Δn_2) und der Konzentration in der Zelle, in der die Auflösung stattfindet.

Wenn in einem justierten Differential-Refraktometer eine gerinfüßige Verstellung an einem Teil der optischen Bank auftritt, wird automatisch eine Strahlablenkung verursacht. Da der Meßeffect sich ebenfalls als Ablenkung äußert, kann zwischen Meß- und Störungseffect nicht unterschieden werden. Um solche Störungen auszuschalten, wurde ein Teil des aus dem Spalt kommenden Strahles, - ohne daß er in die Küvette eintrat -, an der 10% verspiegelten Vorderwand der Küvette reflektiert (gestrichelte Linie in Abb. 8). Die Lage des durch diesen Strahl gebildeten reellen Bildes ist somit von den Konzentrationsunterschieden in den Zellen unabhängig und

hat einen konstanten Abstand zum reellen Bild des Hauptstrahls, wenn $n_1 = n_2$ ist. Dieses reelle Bild kann deswegen als Bezugspunkt bei einer Auflösungsmessung verwendet werden, bei der n_1 konstant und n_2 veränderlich ist. Der Abstand der zwei Spaltbilder bleibt von Störungen unabhängig und ist ein Maß für die Konzentrationsdifferenz in den Zellen.

2224 Die Grenzen der Anwendung des Differential-Refraktometers

Bei optimaler Empfindlichkeit des Gerätes wird seine Anwendbarkeit durch die höchste Konzentrationsänderung (Meßbereich) und durch die kleinste Konzentrationsänderung (Empfindlichkeit) bestimmt, die durch das Gerät gemessen werden kann. Beide Größen hängen vom Verhältnis der Brechungsindizes der Polymersubstanz ($n_D^{20} = 1,49$)⁸⁹ und des Lösungsmittels ($n_D^{20} = 1,36$ bis $1,40$) ab.

Meßbereich:

Svensson⁹⁰, der mehrere Küvettenformen untersucht hat, fand, daß die Ablenkung des Lichtstrahles in einer Anordnung des Differential-Refraktometers mit zweimaliger Brechung im Bereich $0 < \Delta n < 0,0446$ proportional zur Brechungsindexdifferenz ist. Die maximale Brechungsindexänderung $\Delta n = 0,0446$ entspricht für das System PMMA - AM einem Konzentrationsunterschied von $0,5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$. Für ein Gerät, mit dem Konzentrationsmessungen durchgeführt werden, ist außerdem die Proportionalität zwischen Brechungsindex- und Konzentrationsänderung notwendig, d.h. das Brechungsinkrement dn/dc muß konstant sein. Am Beispiel des Systems PMMA-Isoamylacetat läßt sich zeigen, daß die Ablenkung des Lichtstrahles über die gesamte Okularskala (das entspricht einer Konzentrationsänderung von $\Delta c = 0,027 \text{ (g/cm}^3\text{)}$) der Konzentration tatsächlich proportional (Abb. 9) ist. Die hier durchgeführten Versuche wurden im Konzentrationsbereich zwischen Null und maximal $0,005 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ vermessen.

Empfindlichkeit:

Durch das Okularschraubenmikrometer kann die Verschiebung des reellen Bildes mit der Ablesgenauigkeit von $\pm 0,005$ (skt) bestimmt werden. Das ergibt, bezogen auf die Konzentration des PMMA in Isoamylacetat bei 50°C , eine Meßgenauigkeit von $\Delta c = \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$ (g/cm^3). Huglin⁹¹ gibt das Brechungsinkrement für das System PMMA-Isoamylacetat bei 50°C mit $dn/dc = 0,0957$ an. Daraus lässt sich die kleinste erkennbare Differenz der Brechungsindizes berechnen. Sie beträgt $\Delta n = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

2225 Herstellung der Auflösungsproben

Für die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit ist es notwendig, daß die Größe der Berührungsfläche Polymer-Lösungsmittel während der Auflösung konstant bleibt. Dazu wurde die Polymersubstanz bei $100 - 200^{\circ}\text{C}$ je nach Molekulargewicht mit der Presse in zylindrischen Stahlnapfchen zu glasklaren Proben eingepreßt. In den Proben von kurzkettigen Polymeren bilden sich Risse, die auch bei langsamem Abkühlen nicht geschlossen werden können. Bei einer normalen Auflösung (Kap.223) stören diese Risse nicht, weil sie durch die Quellschicht ausgeheilt werden.

2226 Durchführung des Auflösungsversuches

Polymer- und Blindprobe werden, nachdem sie im Thermostaten die Versuchstemperatur angenommen haben, in das -in den Zellen gerührte - Lösungsmittel (7 cm^3 bei 20°C) eingeführt. Anschließend wird die Konzentrationsänderung in der Lösung durch die Ablenkung des Hauptstrahls mit Hilfe des Mikroskops verfolgt. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist die Polymermenge, die im stationären Zustand in der Zeit- und durch die Flächeneinheit in die Lösung übergeht. Die aufgelöste Polymermenge ändert die Konzentration und damit den Brechungsindex der Lösung, der die Ablenkung des Hauptlichtstrahls

bewirkt. Am Anfang der Auflösung - im nichtstationären Zustand - ist die Auflösungsgeschwindigkeit kleiner, weil die solvatisierten Makromoleküle die Mischphase aufbauen und somit nur ein geringer Teil in die Lösung gelangen kann. Die Dauer eines Auflösungsversuches ist je nach Stoffsystem und Temperatur verschieden. Sie kann minimal sechs Minuten und maximal eine Woche betragen.

2227 Eichung

Für die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit des PMMA mit dem Differential-Refraktometer muß die Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit bezogen auf die Flächeneinheit gemessen werden. Dazu ist die Kenntnis des Verhältnisses der Ablenkung (skt) zur Konzentrationsänderung (dc) erforderlich. Da das Verhältnis $d(\text{skt})/dc$ dem Brechungssinkrement (dn/dc) proportional und damit temperaturabhängig⁹¹ ist, wie auch Abb. 10 zeigt, muß der Quotient $d(\text{skt})/dc$ bei jedem Lösungsmittel und jeder Temperatur gesondert ermittelt werden (Tab. 5 - 8). Dieser Quotient zusammen mit der Probenoberfläche und der Polymerdichte⁹² werden für die Berechnung des Apparatfaktors gebraucht, der zu der Umrechnung der Steigung der Auflösungskurve von skt/sec in die Auflösungsgeschwindigkeit in cm/sec dient. Die Berechnung des Apparatfaktors soll an einem Beispiel gezeigt werden:

System: PMMA-Isoamylacetat ; Temp. = 110 °C
(6. Fraktion)

Steigung (St) = 0,185 (skt/min) = $3,08 \cdot 10^{-3}$ (skt/sec)

auf die Probenoberfläche bezogen

$$St_F = (3,08/0,608) \cdot 10^{-3} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ (skt} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$$\epsilon_F = St_F / (d(\text{skt})/dc) = (5,07/435) \cdot 10^{-3} = 1,17 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{g/cm}^3}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2} \right)$$

$$\mu_F = \epsilon_F \cdot (\text{Lösungsvolumen}) = 1,17 \cdot 10^{-5} \cdot 7,81 = 9,1 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{g}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2} \right)$$

$$s = \mu_F / (\text{Polymerdichte}) = 9,1 \cdot 10^{-5} / 1,162 = 7,79 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$$

Der Umrechnungsfaktor für das System PMMA-Isoamylacetat bei 110 °C demzufolge ist

$$F_{\text{App}} = 7,79 \cdot 10^{-5} / 0,185 = 4,22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm min}}{\text{skt sec}}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Faktors zeigt Abb. II am Beispiel des Systems PMMA-Isoamylacetat. In den Tab. 5 - 8 sind die gesamten Apparatfaktoren der mit dem Differential-Refraktometer vermessenen Stoffsysteme aufgeführt.

223 Beschreibung der Auflösung

Wie bereits erwähnt, bewirkt die Diffusion des Lösungsmittels zu Beginn der Auflösung den Aufbau der Diffusionsgrenzschicht. Während dieser Zeit gehen mehr Makromoleküle vom reinen Polymeren in die Mischphase, als von der Mischphase in die Lösung über. Erst wenn die Grenzschicht ihre volle Stärke erreicht hat, setzt der stationäre Auflösungsprozeß ein, d.h., in der Zeiteinheit geht genau soviel Polymeres vom reinen Polymeren in die Quellschicht wie von ihr in die Lösung. Die Auflösungskurven, die durch das Differential-Refraktometer aufgenommen werden, sind am Anfang der Auflösung flacher als beim stationären Prozeß, weil durch das Differential-Refraktometer nur die in die Lösung übergegangene Polymermenge registriert wird (Abb. I2, Kurve 2).

Anderen Verlauf haben die Auflösungskurven, die durch die Mikroskopanordnung aufgenommen werden. Mit der Mikroskopanordnung wird die Verschiebung der Grenzlinie (Polymer - Lösungsmittel) und damit die Polymermenge gemessen, die vom festen Stoff in die Grenzschicht übergeht. Da das Eindringen des Lösungsmittels zu Beginn der Auflösung wegen der fehlenden Quellschicht schneller erfolgt, ist der Verlauf der Auflösungskurve am Anfang steiler (Abb. I2, Kurve I).

Aus Abb. I2 kann nicht nur die Quellzeit (t_Q) sondern auch die Polymermenge ($S_I \cdot \rho_P$) entnommen werden, die von der Quellschicht aufgenommen wird. ρ_P ist die Dichte des Polymeren. Tritt während der Auflösung keine meßbare Grenzschicht auf, dann fallen beide Kurven zusammen und ergeben eine konstante Steigung über den ge-

samen Verlauf der Auflösung (gestrichelte Linie in Abb. 12). Dieser Fall liegt bei Auflösungen unterhalb der kritischen Temperatur vor, unterhalb der weder gummielastische noch Strömungsschicht auftritt. Abb. 13 zeigt diesen Fall bei Messungen mit der Mikroskopanordnung und Abb. 14 bei Messungen mit dem Differential-Refraktometer. Bei Auflösungsmessungen mit dem Differential-Refraktometer wird, wie Abb. 14 zeigt, auch unterhalb der kritischen Temperatur eine zunehmende Auflösungsgeschwindigkeit registriert, weil die Polymerprobenoberfläche während der Auflösung durch Spannungsrisse wächst (näheres Kap. 233).

224 Messungen am Interferenz-Mikroskop

Ein Interferenz-Mikroskop bietet die Möglichkeit, nicht nur die Auflösungsgeschwindigkeit der Polymeren zu bestimmen, sondern auch den Konzentrationsverlauf in der Mischphase zu verfolgen. Von dieser Möglichkeit haben bereits Asmussen und Ueberreiter²² Gebrauch gemacht. Als Meßanordnung dient das Durchlicht-Interferenz-Mikroskop der Firma Leitz. Die Interferenzlinien werden dadurch erzeugt, daß von den zwei kohärenten Strahlenbündeln, die von ihrer Entstehung bis zu ihrer Zusammenführung verschiedene Wege mit gleichen optischen Weglängen durchlaufen, wobei in den einen Strahlengang das Präparat und in den anderen eine Leerprobe gebracht wird.

Die Polymerpräparate werden auf dieselbe Art wie unter Kap. 221 beschrieben hergestellt, jedoch ohne Zugabe von Ruß.

Die Lage einer Interferenzlinie ist der Ort gleicher optischer Dichte. Sie ist eine Gerade, wenn der Lichtstrahl bei gleichem geometrischen Weg eine einheitliche (homogene) Substanz durchläuft. Befinden sich im Präparat zwei verschiedene Stoffe mit unterschiedlicher optischer Dichte, so verlagert sich die Interferenzlinie der Änderung der optischen Dichte entsprechend. Somit ist die Verschiebung einer Interferenzlinie ein Maß für das Verhältnis der Brechungsindizes beider Stoffe. Diffundieren beide Stoffe ineinander bzw. löst sich der eine in dem anderen auf, so gibt die Verschiebung der Interferenzlinie den Konzentrationsverlauf unter der Voraussetzung an, daß das Brechungsinkrement dn/dc über den gesamten Konzentrationsbereich konstant bleibt. Wie schon gezeigt werden konnte²², ist

der Konzentrationsverlauf im Bereich der Grenzlinie zwischen Polymer und Quellschicht unstetig. In dieser Arbeit interessiert besonders die Größe des Konzentrationssprunges von der Konzentration $\varphi_1 \approx 0$ auf eine Konzentration φ_2 . Die Konzentration φ_2 wird als Grenzkonzentration bezeichnet und durch das Verhältnis der in der Grenzlinie geschnittenen Interferenzlinien zur Gesamtzahl der Interferenzlinien angegeben. Die Grenzkonzentrationen sind in Tab. 9 zusammengefaßt und werden im Kap. 31; 322 und 332 in Zusammenhang mit der Auflösungsgeschwindigkeit noch eingehend diskutiert.

23 M e ß e r g e b n i s s e

Die Meßergebnisse der Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), der Diffusionsgrenzschichtdicke (δ) und des mittleren gemeinsamen Diffusionskoeffizienten ($\bar{D}$) sind in den Tab. 10 - 36 zusammengefaßt. In der ersten Spalte sind die Meßtemperaturen enthalten. Die zweite, die dritte und die vierte Spalte erfassen die Auflösungsgeschwindigkeit, die Grenzschichtdicke und den Diffusionskoeffizienten, die durch die Mikroskopanordnung gemessen wurden. Die fünfte Spalte enthält die Auflösungsgeschwindigkeit, die durch das Differential-Refraktometer bestimmt wurde.

In den Tab. 10 - 22 sind die Meßergebnisse der Auflösung von allen PMMA-Fraktionen (Tab. 4) im Isoamylacetat dargelegt. Die Tab. 15 und 23 - 36 fassen die Ergebnisse zusammen, die bei der Auflösung von PMMA in mehreren Lösungsmitteln erzielt wurden. Die Tab. 15a, 24a und 36a zeigen die Auflösungsergebnisse von getemperten Polymerproben. Die Temperung erfolgte bei 95 °C in 72 Stunden. Tab. 37 enthält die Auflösungsgeschwindigkeit unterhalb der kritischen Temperatur (T_{gel}) bei unterschiedlicher Strömung des Lösungsmittels. In den Tab. 15b und 36b sind Meßergebnisse zusammengefaßt, die bei einer Verstärkung der Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels nach dem Faktor fünf erzielt wurden.

231 Fehlerbesprechung

Die Fehler der Auflösungsgeschwindigkeit, die bei der Messung mit der Mikroskopanordnung und dem Differential-Refraktometer entstehen, können in zwei Kategorien betrachtet werden. Die erste Kategorie erfaßt die Fehler, die während einer Auflösung auftreten. Die zweite Kategorie beinhaltet die Fehler einer Meßreihe.

Für die erste Kategorie werden zwei Fehlerrechnungen in den Tab. 38 und 39 am Beispiel der zweiten und der dritten Auflösungskurve der Abb. 13 ausgeführt. Der mittlere relative Fehler der einzelnen Messungen ist 0,5 - 1,5 %, wie aus der Rechnung am System PMMA (10. Fraktion) - Isoamylacetat bei 30 °C hervorgeht. Bei hohen Temperaturen fällt der Fehler unter 0,5 %, da das Eindringen des Lösungsmittels über 20 und nicht nur über 5 (s_{kt}) gemessen wird.

Zur Erfassung der Fehler der zweiten Kategorie wird der mittlere Fehler des Mittelwertes der Auflösungsgeschwindigkeit berechnet, die bei einer bestimmten Temperatur in einem System gemessen wird, wenn mindestens drei Auflösungen durchgeführt wurden. Die Berechnung der Fehler erfolgte genau wie die der ersten Kategorie (Tab. 38 und 39). In der Tab. 40 sind die Fehlerrechnungen der Auflösungsgeschwindigkeit beim System PMMA (10. Fr.) - Isoamylacetat zusammengestellt, die mit der Mikroskopanordnung vermessen wurde. Tab. 41 zeigt das Beispiel der Fehlerrechnungen am System PMMA (11. Fr.) - Isoamylacetat, das mit dem Differential-Refraktometer vermessen wurde. Der Fehler, der beim Vergleich von mehreren Auflösungsversuchen entsteht, wie Beispiele der Tab. 40 und 41 zeigen, ist rund 7 % und damit wesentlich größer als der Fehler der einzelnen Messung. Die Ursache dieser Fehler ist in der Präparierung der Proben zu suchen. Sie werden für jede Messanordnung gesondert besprochen, da die Herstellung der Proben für beide Messanordnungen unterschiedlich ist.

Mikroskopanordnung: Wird mit der Mikroskopanordnung eine langsame Auflösung gemessen, so muß die starke Vergrößerung des Mikroskops gewählt werden. Da die aufzulösende Polymerprobe während der Messung mit zwei Kanülen unter Spannung fixiert ist, kann eine

Verschiebung der Probe durch geringe Erschütterungen (z. B. die Lösungsmittelzugabe wie das Absaugen) verursacht werden. Die so entstandenen Fehler werden dadurch klein gehalten, daß die Differenz zwischen der Grenzlinie und einem bestimmten Punkt in der Polymerprobe gemessen wird. Bei hohen Temperaturen laufen Auflösungen schnell genug, so daß geringe Vergrößerungen genommen werden können. Kleine Verschiebungen verursachen somit keine registrierbaren Fehler. Die hier auftretenden Fehler haben ihren Ursprung in den Schwankungen des Querschnitts des Strömungskanal. Bei der Präparierung der Proben konnten Abweichungen sowohl der Dicke, wie auch der Breite, nicht ganz vermieden werden. Außerdem bewirkt das Lösungsmittel durch Verdunstung eine Temperaturerniedrigung, wenn die Messungen in der Nähe des Siedepunktes durchgeführt werden.

Differential-Refraktometer: Die Meßwerte der Auflösungsgeschwindigkeit unterhalb der Geltemperatur streuen sehr stark. Diese Streuung von ca 15 % beruht weniger auf den Fehlern der Eindringgeschwindigkeit als auf einer unregelmäßigen Vergrößerung der Probenoberfläche. Über diese Oberflächenvergrößerung wird noch im Kap. 233 gesprochen werden. Die Ursachen der Fehler bei Auflösungen oberhalb der Geltemperatur müssen hauptsächlich bei der Präparierung der Proben gesucht werden. Trotz sorgfältiger Präparierung konnten Risse, Luftblasen und Verunreinigungen nicht ganz vermieden werden. Die Abkühlung der Probe nach der Herstellung konnte z. B. nicht einheitlich gehalten werden. Die Schwankungen der Rührfrequenz und die nicht immer konstante Stellung der Probe in der Küvette müssen ebenfalls einen Fehler der Auflösungsgeschwindigkeit bewirken. Der Fehler durch Temperaturschwankung und Pipettenfehler sind unerheblich.

232 Auflösungsgeschwindigkeit getemperter Polymeren

Ein amorphes Polymeres ist mit ungeordneten und locker gepackten Makromolekülen erstarrt. Je tiefer die Temperatur ist, umso weniger vermag dieser Stoff wegen der Einfrierung der Segmentbewegung seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Eine langsame, aber ständige Verbesserung der für den amorphen Zustand charakteristischen Nahordnung findet immer statt ⁹³.

Die Verbesserung der Nahordnung macht sich als Veränderung der makroskopischen Eigenschaften des Stoffes bemerkbar. Das Tempern (60 Std.) kurz unterhalb der Glastemperatur (bei 95 °C) beschleunigt diese Veränderung. W. Frank ⁹⁴ hat bei Messungen am Polycarbonat z. B. gefunden, daß durch Tempern u. a. die Diffusion langsamer erfolgt.

Auflösungsversuche von getemperten PMMA-Proben zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Frank unterhalb der Geltemperatur Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit und oberhalb der Geltemperatur Abnahme des Diffusionskoeffizienten (Tab. 15, 15a, 24, 24a, 36, 36a und Abb. 23). Dennoch ist die Änderung der Eigenschaften des PMMA durch Tempern gering, da seine Glastemperatur (105 °C) relativ niedrig ist und die Veränderungen bereits bei Zimmertemperatur verlaufen können.

233 Oberflächenzunahme während der Auflösung

Glasige Polymerstoffe können als eingefrorene Schmelzen aufgefaßt werden. Wegen der kinetischen Hemmungen erreicht ein massiver Polymerkörper nie seinen endgültigen Ordnungszustand; d. h. hochpolymere feste Stoffe befinden sich nicht in ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Der Polymerstoff steht unter innerer Spannung. Im Mikromolekularen Bereich existieren Hohlräume sowie besser und schlechter geordnete Stellen, die Schwachstellen genannt werden ⁹³. Unter Einwirkung von Lösungsmitteln werden die Schwachstellen angegriffen und lassen unter Einfluß der bestehenden Spannung Risse entstehen. Bei der Auflösung bei hohen Temperaturen können diese Risse der gequollenen Makromoleküle ausgeheilt werden. Bei niedrigen Temperaturen führen die Risse zu Absprengungen und somit zu einer unkontrollierten Vergrößerung der Polymeroberfläche. Vergleicht man die Auflösungsgeschwindigkeiten, die nach den oben beschriebenen Methoden gemessen wurden (Kap. 22), so ist eine Berechnung der Oberflächen-

zunahme möglich. Die mit dem Differential-Refraktometer gemessene Auflösungsgeschwindigkeit ist der Polymeroberfläche proportional. Die Polymeroberfläche bei der Messung der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Mikroskopanordnung bleibt konstant. Das Verhältnis der beiden Auflösungsgeschwindigkeiten gibt unmittelbar die Oberflächenzunahme bei der Auflösung des reinen Polymerblocks. In Tab. 42 sind die Ergebnisse für PMMA bei der Auflösung in Isoamylacetat in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molekulargewicht des Polymeren zusammengefaßt. Es ist zu entnehmen, daß die Oberfläche mit sinkender Temperatur zunimmt.

3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

31 Allgemeines

Die Auflösung eines glasig amorphen Polymeren in einem Lösungsmittel erfolgt im wesentlichen durch die Diffusionsvorgänge über eine auf der Oberfläche sich bildende Grenzschicht. In dieser Grenzschicht durchläuft die Konzentration des Polymeren alle Bereiche vom reinen Polymeren ($\varphi = 1$ als Volumenbruch) bis zum reinen Lösungsmittel ($\varphi = 0$). Die Mischungszone zwischen den reinen Komponenten kann in folgende Konzentrationsgebiete unterteilt werden.

- 1) Infiltrationsschicht: Sie erstreckt sich zwischen dem reinen Polymeren und einer Konzentration, bei der die Poren des glasigen Polymeren gerade mit Lösungsmittelmolekülen besetzt sind.
- 2) Glasschicht: Sie erstreckt sich zwischen der Infiltrationsschicht und der Glaskonzentration. In dieser Schicht hat das Polymere bereits eine Quellung erfahren, behält aber noch seinen festen Aggregatzustand.
- 3) Gummielastische Schicht: Sie erstreckt sich zwischen der Glaskonzentration und einer Konzentration, bei der die Makromoleküle gerade noch so mit einander verschlungen sind, daß das Polymere keine Fließeigenschaft zeigt. Das Polymer-Lösungsmittel-Gemisch befindet sich in dieser Schicht im gummielastischen Zustand.

4) Strömungsschicht: Sie erstreckt sich zwischen der gummielastischen Schicht und dem Lösungsmittel. Die Makromoleküle haben in dieser Schicht durch die hohe Lösungsmittelkonzentration so wenig Verbindungen miteinander, daß sie voneinander abgleiten und fließen können.

Die drei letzten Bereiche der Mischungszone zwischen den reinen Komponenten (Glasschicht, gummielastische Schicht und Strömungsschicht) nennen wir **Q u e l l s c h i c h t** (6).

Eine Einteilung der Grenzschicht nach verschiedenen Transportvorgängen liefert fünf Teilschichten, in denen sich die Diffusionsmechanismen voneinander unterscheiden. Bevor über die einzelnen Diffusionsprozesse in der Mischphase gesprochen wird, sei einiges Grundsätzliches über die Diffusion gesagt.

Aufgrund der Verschiebung eines kleinen Teilchens durch die Brownsche Bewegung wird der Diffusionskoeffizient (D) durch die Gleichung

$$D = \bar{x}^2 / 2 t \quad (7)$$

definiert, wobei $\bar{x}$ die Längenverschiebung, bezogen auf eine Raumordinate in der Zeit (t), darstellt. Betrachtet man die räumliche Verschiebung des Teilchens bei völlig freier Bewegung, so ergibt sich für den Diffusionskoeffizient der Ausdruck ⁹⁵

$$D = \psi a^2 / 6, \quad (8)$$

wenn dabei ψ die Sprunghäufigkeit und a die Sprungweite des Teilchens bedeuten.

Diese Methode zur Ableitung des Diffusionskoeffizienten für kleine Teilchen läßt sich leicht auf die Makromoleküle übertragen ⁹⁶. Natürlich springt nicht ein ganzes Makromolekül von der einen Position in die andere. Es springen vielmehr nur die einzelnen Segmente, die sekundär eine Verschiebung des Massenzentrums des Makromoleküls bewirken.

Wenn a_s die Sprungweite, ψ_s die Sprunghäufigkeit eines Kettensegments und N die Anzahl der Segmente eines Makromoleküls sind, ergibt sich für die Anzahl der Versetzungen des Massenzentrums des Makromoleküls $N\psi_s$ und für die Versetzungslänge a_s/N . Setzt man diese Werte in Gl. (8) ein, so erhält man den Diffusionskoeffizienten des Polymeren (D_p).

$$D_p = \psi_s a_s^2 / 6N \quad (9)$$

Sind die Makromoleküle miteinander verschlungen, so muß sich das Molekulargewicht des Polymeren bzw. die Anzahl der Segmente N je nach Verschlingungsgrad vervielfachen. Der Diffusionskoeffizient der verschlungenen Makromoleküle wird durch die Gleichung⁹⁵

$$D_p = \psi_s a_s^2 / 6N^+ \quad (10)$$

ausgedrückt, wobei N^+ ein Maß für den Verschlingungsgrad und das Molekulargewicht darstellt.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird im wesentlichen durch die Sprunghäufigkeit des betrachteten Teilchens gegeben. Der Sprung kann erfolgen, wenn a) genügend Leerstellen existieren, die mindestens den Dimensionen des springenden Teilchens entsprechen; b) das Teilchen sich von seinen Nachbarn trennen und in die Leerstelle springen kann; und c) das Teilchen sich zur richtigen Zeit in die Richtung der vorhandenen Leerstelle bewegt. Von diesen drei Faktoren erfordert der erste den größten Energieaufwand. Die Sprunghäufigkeit (ψ), die ausgedrückt werden kann durch die Anzahl der Leerstellen von der Mindestgröße eines springenden Teilchens, ist dem Boltzmann-Faktor proportional⁹⁵

$$\psi = \psi_0 \exp (-E/RT) \quad (11)$$

Dabei ist E die Energie zur Schaffung einer Leerstelle für ein springendes Teilchen und ψ_0 die Sprunghäufigkeit bei sehr hohen Temperaturen ($RT \gg E$). Sowohl ψ_0 als auch E sind charakteristische Konstanten für ein Stoffsystem mit bestimmter Zusammensetzung. ψ_0 wird größer, wenn die Realisierungsmöglichkeit einer Leerstelle - ausgedrückt durch die Aktivierungsentropie (ΔS^+) - groß wird⁹⁷.

$$\psi_0 \approx \exp (\Delta S^+/R) \quad (11a)$$

Die Aktivierungsenergie läßt sich nach Meares⁹⁷ als Produkt der Kohäsionsenergiedichte (CED) und des Volumens darstellen, welches beim Sprung eines Teilchens beansprucht wird.

$$E = \pi \cdot r^2 \cdot a \cdot (CED) \quad (11b)$$

Dabei ist a die Sprungweite und r der Teilchenradius.

Wenn wir Gl. (11) in Gl. (8) einsetzen, erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels (D_{LM})

$$D_{LM} = (\psi_{0,LM} a_{LM}^2/6) \exp(-E_{LM}/RT) \quad (12)$$

wobei E_{LM} die Energie zur Schaffung von Leerstellen mit der Größe eines Lösungsmittelmoleküls, $\psi_{0,LM}$ die Sprunghäufigkeit bei sehr hohen Temperaturen und a_{LM} die Sprungweite eines Lösungsmittelmoleküls ist. Die Leerstellen müssen im Zusammenwirken der Lösungsmittel- und der Makromoleküle geschaffen werden, damit die gegenseitige Diffusion stattfinden kann. Leerstellen, die nur von Lösungsmittelmolekülen geschaffen werden, tragen nur zur Selbstdiffusion bei, die im betrachteten Fall nicht interessiert.

Wenn wir Gl. (11) in Gl. (9) bzw. in Gl. (10) einsetzen, erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten freier Makromoleküle (D_P) im Lösungsmittel

$$D_P = (\psi_{0,s} a_s^2/6N) \exp(-E_s/RT) \quad (13)$$

und für den Diffusionskoeffizienten von verschlungenen Makromolekülen (D_P)

$$D_P = (\psi_{0,s} a_s^2/6N^+) \exp(-E'_s/RT) \quad (14)$$

wobei E_s bzw. E'_s die Energie zur Schaffung von Leerstellen mit der Größe eines Kettensegmentes, $\psi_{0,s}$ die Sprunghäufigkeit bei sehr hohen Temperaturen und a_s die Sprungweite eines Kettensegmentes bedeuten.

Die auf diese Weise theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten basieren auf der Sprunghäufigkeit der kleinen Moleküle bzw. Segmente. Sie sind die Eigendiffusionskoeffizienten, die für jede Komponente unterschiedlich sind. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren aufgrund ihrer kleineren Masse schneller in das Polymere als die Polymermoleküle in das Lösungsmittel. Folglich entsteht einhydrostatischer Überdruck, der zu einem ausgleichenden Volumenstrom des Polymeren führt. Dieser ausgleichende Volumenstrom der langsamer diffundierenden Substanz wird Massenfluß genannt ⁹⁸. Bei verschlungenen Makromolekülen wird der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren trotz Segmentbeweglichkeit als sehr klein zu

betrachtet sein. Die Diffusion des Lösungsmittels wird durch die Segmentbeweglichkeit weiterhin gewährleistet. Daher wird bei verschlungenen Makromolekülen der Transport im wesentlichen durch den Massenfluß übernommen.

Den Mechanismus des Massenflusses kann man sich wie folgt vorstellen: Ein Lösungsmittelmolekül springt in eine Leerstelle, die bis dahin für die Vibration eines Kettensegmentes beansprucht wurde. Das Segment wird somit gezwungen, für seine Translation auf den früheren Platz des Lösungsmittelmoleküls auszuweichen. Die so bewirkte Verschiebung des Segmentes übt eine Spannung auf den Verband der Makromoleküle aus. Diese Spannung, die als hydrostatischer Überdruck zu verstehen ist, löst sich erst, indem die gesamte Polymermatrix in Richtung Lösungsmittel abwandert. Diese Wanderung ist der Massenfluß, der im Gegensatz zur wirklichen Diffusion (z. B. Selbstdiffusion) nur bei Konzentrationsdifferenzen, verbunden mit einer Spannung, auftreten kann.

Aus den Eigendiffusionskoeffizienten beider Komponenten und dem Massenfluß resultiert ein Volumendiffusionskoeffizient, der für beide Stoffe gleich ist. Er wird auch gemeinsamer Diffusionskoeffizient (D) genannt. Der gemeinsame Diffusionskoeffizient (D) wird mit den Eigendiffusionskoeffizienten des Polymeren (D_P) und des Lösungsmittels (D_{LM}) durch die Gleichung⁹⁸

$$D = \phi_{LM} D_P + \phi_P D_{LM} \quad (15)$$

verbunden, wenn bei der Mischung der beiden Komponenten keine Volumenänderung auftritt. ϕ_{LM} und ϕ_P sind die Volumenbrüche des Lösungsmittels und des Polymeren.

Nachdem wir die Mischphase zwischen dem reinen Polymeren und dem reinen Lösungsmittel aufgrund der verschiedenen Konzentrationen aufgeteilt haben, wollen wir diese Grenzschicht nach den unterschiedlichen Spannungszuständen und Verschlingungsgraden der Makromoleküle in Zusammenhang mit den Diffusionsvorgängen einteilen. Unter Verschlingung wird nicht eine Kontaktstelle (Polymer-Polymer) verstanden, die van der Waalscher oder Coulombscher Natur ist, sondern ein Knoten zwischen den Makromolekülfäden.

1) Infiltrationsschicht: Bekanntlich besitzt ein glasig amorphes Polymeres ein Porenvolumen, das einige Prozent des Gesamtvolumens

betragen kann. Die Lösungsmittelmoleküle können in der ersten Phase der Auflösung ohne großen Widerstand in diese Poren eindringen. Dies kann als eine Kapillar-Strömung aufgefaßt werden⁹⁹. Der Eigendiffusionskoeffizient des eingefrorenen Polymeren ist praktisch Null, der Eigendiffusionskoeffizient des Lösungsmittels ist aber, dem freien Porenvolumen entsprechend, groß. Die Infiltrationsschicht, die als solche auch bei der Konzentrationsbetrachtung der Grenzschicht bezeichnet wurde, wird zum Lösungsmittel hin durch die Konzentration φ_1 begrenzt, bei der die Poren des Polymeren gerade mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.

2) Glasschicht: Sobald die Lösungsmittelmoleküle die Hohlräume des glasigen Polymerisats gefüllt haben und durch die Solvation mit den Makromolekülen verbunden sind, ist ein weiteres Eindringen des Lösungsmittels erschwert. Das Polymerisat hat eine Quellung erfahren und befindet sich unter einem Spannungszustand, da die Makromoleküle nicht in der Lage sind, zu relaxieren. Für die folgende Diffusion ist die Überwindung der Kohäsionskräfte der intra- und inter-molekularen Polymer-Polymer-Kontaktstellen erforderlich. Diese Kohäsionskräfte sind so stark, daß Rotationen um eine Hauptvalenzbindung und damit die Segmentbewegungen so gut wie ausgeschlossen sind. Mit zunehmender Solvatisierung der Makromoleküle werden immer mehr Polymer-Polymer-Kontaktstellen aufgehoben. Für die Schaffung von Leerstellen, in die Lösungsmittelmoleküle springen können, muß die Energie $E_{K,LM}$ aufgewendet werden, die die Kohäsionskräfte (Polymer-Polymer) überwindet. Die Aktivierungsenergie $E_{K,LM}$ ist aufgrund Gl. (11b) von der Kohäsionsenergiedichte abhängig. In diesem Fall, bei dem der Solvationsvorgang dominiert, wird sie auch noch zusätzlich von der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel beeinflusst. Wird die Wechselwirkung größer, dann muß die Aktivierungsenergie der Diffusion kleiner werden, da die Platzwechselvorgänge leichter erfolgen können. Man muß daher eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_{K,LM}$ von der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels erwarten, die mit der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel zusammenhängt. (Siehe auch Kap. 324 und Kap. 34)

Der gemeinsame Diffusionskoeffizient in der Glasschicht (D_2) kann aus Gl. (15), (12) und (14) erhalten werden. Der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren ist wegen des hohen Verschlingungsgrades gegenüber den Eigendiffusionskoeffizienten

des Lösungsmittels vernachlässigbar. Es resultiert dann für den gemeinsamen Diffusionskoeffizienten in der Glasschicht:

$$D_1 = \varphi_p (\psi_{0,LM} a_{LM}^2/6) \exp (-E_{K,LM}/RT) \quad (16)$$

Da die Makromoleküle im Zustand der Glasschicht sehr stark verschlungen sind und sich gegenseitig behindern, sind die Realisierungsmöglichkeiten von Leerstellen und damit die Aktivierungsentropie gering. ψ_0 ist deshalb sehr klein. Da außerdem die Aktivierungsenergie $E_{K,LM}$, die für den Diffusionsprozeß die Kohäsionskräfte zwischen den Polymersegmenten überwinden muß, sehr groß ist, resultiert ein sehr kleiner Diffusionskoeffizient D_1 .

3) Relaxationsschicht: Diese Schicht erstreckt sich zwischen der Glaskonzentration, bei der die Makromoleküle sich noch unter Spannung befinden (Glaszustand) und einer Grenzkonzentration φ_2 , bei der die Makromoleküle ihren inneren (statistischen) Gleichgewichtszustand, in Bezug auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels, relativ schnell erreichen können. Das Polymer-Lösungsmittel-Gemisch befindet sich im gummielastischen bis flüssigen Zustand. In dieser Phase laufen die Relaxationen der Makromoleküle noch so langsam ab, daß die Platzwechselvorgänge zwischen Lösungsmittel und Kettensegmenten stark behindert sind¹⁰⁰. Der gemeinsame Diffusionskoeffizient in dieser Schicht kann ebenfalls durch Gl. (16) beschrieben werden. Es findet aber hier keine Ficksche (normale) Diffusion statt, weil der Transport durch die zeitabhängigen Relaxationen kontrolliert wird.

Die Grenzkonzentration φ_2 wird durch das Versuchssystem bestimmt. Betrachtet man die Verweilzeit eines Makromoleküls in der Quellschicht

bei erhöhter Lösungsmittelströmung, so ist sie zweifellos kürzer als im Falle der schwächeren Strömung. Da nun für die Relaxation eine kürzere Zeit zur Verfügung steht, stellt sich der relaxierte Zustand erst bei einer geringeren Konzentration ein (siehe auch Kap. 353).

Die Relaxationsschicht steht außerdem mit der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel (thermodynamische Güte; siehe Kap. 34) in Zusammenhang. Gute Lösungsmittel heben bei gleicher Konzentration mehr Polymer-Polymer-Kontakte auf als schlechte. Die Glaskonzentration des Polymeren (Anfang der Relaxationsschicht) ist deshalb

bei guten Lösungsmitteln höher als bei schlechten (Weichmachereffekt). Darüber hinaus verlaufen die Relaxationen bei gleicher Konzentration in guten Lösungsmitteln schneller als in schlechten. Die Grenzkonzentration muß also bei guten Lösungsmitteln größer sein als bei schlechten. Sie kann somit als Maß für die thermodynamische Güte eines Lösungsmittels angesehen werden.

Da die Diffusion sowohl in der Glas- als auch in der Relaxationsschicht durch die niedrige Sprunghäufigkeit ψ_0 und die hohe Aktivierungsenergie $E_{K,LM}$ stark gehemmt wird, fassen wir beide Schichten zu einer Diffusionshemmungsschicht zusammen. Der hohe Konzentrationsgradient, bewirkt durch den niedrigen Diffusionskoeffizienten, hat eine geringe Schichtdicke zur Folge, die mit dem Mikroskop kaum gemessen werden kann. Durch den großen Abfall im Brechungsindex erscheint die Schichtdicke der Diffusionshemmungsschicht im Mikroskop als eine schwarze Grenzlinie. Setzt man diese Schicht mit ca 10^{-4} cm an, so erhält man mit Gl. (2) bei einem Volumenstrom von 10^{-8} cm/sec einen Diffusionskoeffizienten von ca 10^{-12} cm²/sec. Das stellt aber nur eine grobe Schätzung dar, weil zur Berechnung die Ficksche Gleichung benutzt wurde, obwohl bekannt ist, daß in diesem Bereich Nicht-Ficksche Diffusion vorliegt.

4) Relaxierte Schicht: In dieser Schicht sind die intra- und inter-molekularen Kontaktstellen der Makromoleküle weitgehend durch Kontaktstellen zwischen Lösungsmittel und Kettensegmenten ersetzt worden. Die Makromolekülknäuel sind aber noch miteinander verschlungen, so daß der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren klein ist. Die Makromoleküle befinden sich im relaxierten Zustand. Die Schaffung von Leerstellen für die Platzwechselvorgänge der Lösungsmittelmoleküle erfolgt mit kleinerem Energieaufwand als in der Diffusionshemmungsschicht. Wir bezeichnen diese Energie mit $E_{D,LM}$, wobei $E_{D,LM}$ kleiner als $E_{K,LM}$ ist. Für die Zusammensetzung des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten (D_2) in dieser Schicht kann der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren vernachlässigt werden, da die Makromoleküle hier ebenfalls noch miteinander verschlungen sind. Für D_2 ergibt sich dann aus Gl. (12) und (15)

$$D_2 = (\varphi_P \psi_{0,LM} a_{LM}^2/6) \exp(-E_{D,LM}/RT) . \quad (17)$$

Die relaxierte Schicht wird zum Lösungsmittel hin durch eine Konzentrationszone begrenzt, in der keine Verschlingungen zwischen den Makromolekülen mehr bestehen.

5) Strömungsschicht: Ist die Konzentration des Polymeren in der Grenzschicht zwischen den zwei Komponenten so weit herabgefallen, daß zwischen den Makromolekülen keine Verschlingungen mehr bestehen, so ist der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren nicht mehr zu vernachlässigen. Die Eigenbeweglichkeit der Makromoleküle trägt in geringem Maß zum Polymertransport bei. Der gemeinsame Diffusionskoeffizient (D_3) in dieser Schicht kann aus Gl. (12), (13) und (15) erhalten werden.

$$D_3 = (\varphi_{LM} \psi_{0,s} a_s^2/6N) \exp(-E_{D,s}/RT) + (\varphi_P \psi_{0,LM} a_{LM}^2/6) \exp(-E_{D,LM}/RT) \quad (18)$$

$E_{D,s}$ ist die Aktivierungsenergie der Eigendiffusion des Polymeren. Die Aktivierungsenergie der Eigendiffusion des Lösungsmittels entspricht der in Gl. (17).

Da die Strömungsschicht an das Lösungsmittel grenzt, läuft der Volumenbruch des Polymeren (φ_P) zum Lösungsmittel hin, gegen Null. Damit würde der Beitrag der Eigendiffusion des Lösungsmittels zum gemeinsamen Diffusionskoeffizienten (D_3) sehr gering werden.

D_3 wird dann weitgehend durch den Eigendiffusionskoeffizienten des Polymeren bestimmt. Er ist kleiner als der Diffusionskoeffizient (D_2) in der relaxierten Schicht aber größer als der Diffusionskoeffizient (D_1) in der Diffusionshemmungs-Schicht. An der Grenze zum Lösungsmittel besteht er nur aus dem Eigendiffusionskoeffizienten des Polymeren. Darüber hinaus ist in dieser Zone der Einfluß der Strömung des Lösungsmittels nicht mehr zu vernachlässigen, so daß der reine Diffusionsstrom durch einen Konvektionsstrom verstärkt wird.

Wir wollen im weiteren die relaxierte Schicht und die Strömungsschicht, in denen die Makromoleküle ihren relaxierten Zustand, relativ zur Diffusion des Lösungsmittels, schnell erreichen und in denen das Polymer-Lösungsmittel-Gemisch sich im gummielasti-

schen bis flüssigen Zustand befinden kann, zusammenfassend und Gelschicht nennen.

Zusammenfassend lässt sich über den Verlauf des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten in der gesamten Grenzschicht folgendes sagen: In der Infiltrationsschicht kann man den Diffusionskoeffizienten in einem Bereich von 10^{-6} bis 10^{-8} ansetzen⁹⁹.

In der Diffusionshemmungs-Schicht in der Nähe der Glaskonzentration fällt er auf sehr niedrige Werte von ca 10^{-12} cm^2/sec ab. In der Gelschicht²² durchläuft er die Größenordnungen von 10^{-6} und 10^{-7} cm^2/sec . Ein stationärer Auflösungsprozeß wird durch die oben genannten drei Schichten gesteuert, wobei wiederum der Einfluß der Infiltrationsschicht wegen ihres geringen Konzentrationsumfanges zu vernachlässigen ist.

Entscheidend für die Transportgeschwindigkeit durch jede Teilschicht ist neben dem Diffusionskoeffizienten noch der Konzentrationsabfall in dieser Schicht und die Schichtdicke selbst. Aus thermodynamischen und kinetischen Gründen nimmt die Grenzkonzentration ϕ_2 mit fallender Temperatur ab. Das bedeutet, daß die Grenzkonzentration unterhalb einer bestimmten Temperatur so weit herabfallen kann, daß die Gelschicht vom strömenden Lösungsmittel völlig abgetragen wird. Diese Temperatur wollen wir Geltemperatur (T_{gel}) nennen. Unterhalb der Geltemperatur wird also die Auflösungsgeschwindigkeit nur durch den Transport über die Diffusionshemmungs-Schicht bestimmt werden. Oberhalb der Geltemperatur wird die Auflösungsgeschwindigkeit weitgehend durch die Gelschicht kontrolliert, weil ihr ein großer Konzentrationsumfang zur Verfügung steht. Zusätzlich wirkt sich hierbei besonders die große Schichtdicke Transporthemmend aus.

32 Temperaturabhängigkeit des Auflösungsprozesses

321 Auflösungsgeschwindigkeit

Ueberreiter und Asmussen^{17, 18} haben gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$) von Hochpolymeren durch die Arrhenius' Gleichung

$$\dot{s} = \dot{s} \exp (-E_s/RT) \quad (19)$$

beschrieben werden kann, wobei E_s als eine scheinbare Aktivierungsenergie aufgefaßt wird. Die Auftragungen $\log \dot{s}$ gegen $1/T$ aller hier untersuchten Polymer-Lösungsmittel-Systeme (Tab. 10 - 36; Abb. 15 - 23) zeigen einen Knick im Kurvenverlauf. Das ist ein Zeichen dafür, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei den niedrigen Temperaturen durch den Teilauflösungsvorgang in der Diffusionshemmungs-Schicht bestimmt wird, in der die Diffusion eine größere Aktivierungsenergie aufweist. Bei höheren Temperaturen wird die Auflösungsgeschwindigkeit weitgehend durch den Teilauflösungsvorgang in der Gelschicht kontrolliert. Der Knick des Kurvenverlaufs tritt also bei der Geltemperatur auf.

Bei der Auflösung von Polystyrol ist eine Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie bei der Glas-temperatur gefunden worden¹⁸ Eine solche Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie konnte bei den hier untersuchten Systemen nicht gemessen werden, weil der Temperaturbereich zwischen der Gel- und der Glas-temperatur bei den Systemen PMMA-Lösungsmittel zu klein ist.

322 Quellschicht

Wie oben bereits ausgeführt, läßt sich eine Quellschichtbetrachtung nur oberhalb der Geltemperatur anstellen. Die Abhängigkeit der Quellschicht von der Temperatur in diesem Temperaturbereich kann durch die Gleichung

$$S = S_0 \exp (-A_g/T) \quad (20)$$

beschrieben werden, wobei A_g den Temperaturkoeffizienten der Quellschicht darstellt. Abb. 24 - 25 zeigen, daß Gl. (20) die

Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke bis in die Nähe der Geltemperatur gut beschreibt. Wenn sich die Auflösungstemperatur der Geltemperatur nähert, fällt die Quellschichtdicke auf sehr kleine Werte ab, da jetzt die Kontrolle der Auflösungsgeschwindigkeit von der Diffusionshemmungs-Schicht übernommen wird, deren Dicke mit ca 10^{-4} cm sehr klein ist.

Die Quellschicht kann man sich vereinfacht aus einzelnen Schichten aufgebaut vorstellen, deren Dicke aus dem Makromolekülknäuel-Durchmesser $\sqrt{h^2}$ besteht, wobei die gesamte Quellschicht als eine homogene Phase aufgefaßt, und eine Überlappung der Knäuel nicht berücksichtigt wird. Die Zunahme der Quellschichtdicke mit steigender Temperatur beruht mehr auf dem Anstieg der Polymermenge in der Quellschicht als auf der Zunahme des Makromolekülknäuel-Durchmessers. Einen Beweis dafür liefert der Vergleich der Quellschichtdicke und des Knäueldurchmessers bei den gemessenen Temperaturen (Tab. 45). Der Knäueldurchmesser konnte für PMMA ($M_P = 210\ 000$) in Isoamylacetat aus Viskositätsmessungen von Kirste und Schulz¹⁰¹ mit Hilfe der Formel von Debye und Bueche¹⁰²

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{6} (M_P/\phi)^{1/3} (\eta)^{1/3} \quad (21)$$

berechnet werden. Als ϕ wurde $4,17 \cdot 10^{-24}$ eingesetzt, wie es von Kirkwoot und Riseman¹⁰³ berechnet wurde. Die Knäueldurchmesser für das Molekulargewicht 210 000 können mit der Quellschichtdicke für das Molekulargewicht 148 000 verglichen werden, weil hier nicht die absolute Größe sondern die Temperaturabhängigkeit interessiert.

Die Zunahme der Polymermenge in der Quellschicht ist vielmehr zurückzuführen: a) auf den Anstieg der Grenzkonzentration ϕ_2 mit zunehmender Temperatur (Abb. 26 und Abb. 27), und b) auf die Zunahme des Diffusionsstromes mit der Temperatur (Abb. 28 und Abb. 29). Diese Massenzunahme bedingt bei gleicher Strömung des Lösungsmittels eine wachsende Quellschicht.

323 Diffusionskoeffizient

Der mittlere gemeinsame Diffusionskoeffizient wird aus Gl. (2) berechnet und kann deshalb genau wie die Quellschicht nur oberhalb der Geltemperatur diskutiert werden. Seine Temperaturabhängigkeit wird wie die der einzelnen Diffusionskoeffizienten (D_1 , D_2 und D_3) durch die Arrhenius' Gleichung

$$D = D_0 \exp (-E_D/RT) \quad (22)$$

beschrieben. Die Auftragung in Abb. 28 - 29 bestätigt Gl. (22) bis in die Nähe der Geltemperatur. Bei tieferen Temperaturen fallen die Diffusionskoeffizienten stärker ab, weil die Diffusionshemmungs-Schicht die Kontrolle des Prozesses übernimmt. Für den Fall der normalen Auflösung wird die Aktivierungsenergie E_D in etwa von $E_{D,LM}$ (Kap. 31) wiedergegeben, weil die Gelschicht in diesem Bereich ein größeres Konzentrationsgebiet als die Diffusionshemmungs-Schicht erfaßt. Eine ausführliche Diskussion der Aktivierungsenergie erfolgt im Kap. 324.

324 Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergien der Diffusion (E_D) aller hier untersuchten Systeme sowie die scheinbaren Aktivierungsenergien der Auflösungsgeschwindigkeit oberhalb und unterhalb der Geltemperatur, die wir E_{s2} und E_{s1} bezeichnen, und die Faktoren der Temperaturabhängigkeit der Quellschicht (A_G) sind in der Tab. 44 zusammengefaßt.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion E_D zeigt erwartungsgemäß (Gl. 17) keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren. Sie ist aber vom Lösungsmittel abhängig. Für Isoamylacetat beträgt ihr Wert rund 9 Kcal/Mol, während für Bernsteinsäuredimethylester und Pentachloräthan 7 Kcal/Mol gemessen wird. Die Tatsache, daß die Aktivierungsenergie für Isoamylacetat größer ist als für Bernsteinsäuredimethylester und Pentachloräthan, obwohl die beiden letzten höhere Molekulargewichte haben, ist auf

unterschiedliche thermodynamische Wechselwirkung dieser Lösungsmittel mit dem Polymeren zurückzuführen. Der Einfluß der Molekülgröße tritt in den Hintergrund.

Der Faktor der Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke A_s wird mit der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und der scheinbaren Aktivierungsenergie der Auflösungsgeschwindigkeit oberhalb der Geltemperatur E_{s2} durch die Gleichung

$$A_s = (E_D - E_{s2}) / R \quad (23)$$

verbunden, die aus Gl. (19), (20) und (22) erhalten werden kann. Er hat den Wert von ca $2 \cdot 10^3$ ($^{\circ}K$) für aller hier untersuchten Systeme. Seine Abnahme bei hohen Molekulargewichten des Polymeren (Tab. 44) basiert auf der zu niedrig gemessenen Quellschichtdicke bei hohen Molekulargewichten und Temperaturen (siehe Kap. 333). Die scheinbare Aktivierungsenergie des Auflösungsprozesses oberhalb der Geltemperatur (E_{s2}) ist ca 5 Kcal/Mol. Sie zeigt weder vom Molekulargewicht des Polymeren noch vom Lösungsmittel eine eindeutige Abhängigkeit, da sowohl kinetische als auch thermodynamische Eigenschaften die scheinbare Aktivierungsenergie oberhalb der Geltemperatur beeinflussen. Die hohen Werte von E_{s2} bei großen Molekulargewichten des Polymeren lassen sich auf zu niedrig gemessene Quellschichtdicke bei hohen Molekulargewichten zurückführen. (siehe dazu Kap. 333).

Die scheinbare Aktivierungsenergie unterhalb der Geltemperatur ist 15-38 Kcal/Mol und damit viel größer als die scheinbare Aktivierungsenergie oberhalb der Geltemperatur. Da die Auflösungsgeschwindigkeit in diesem Bereich durch die Relaxationsgeschwindigkeit der Makromoleküle gesteuert wird, steht die scheinbare Aktivierungsenergie unterhalb der Geltemperatur in direktem Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie der Diffusion in der Diffusionshemmungs-Schicht. Die Aktivierungsenergie E_{s1} nimmt mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren zu (Abb. 30 oben), weil das Relaxationsvermögen der Makromoleküle geringer wird. Darüberhinaus nimmt sie wie erwartet (Seite: 29) mit steigender thermodynamischer Güte $^{101;104-105}$ ab, wie aus Abb. 30 (unten) zu erkennen ist. Die Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Molekulargewicht

des Lösungsmittels (Abb. 30 Mitte) ist zufällig, weil in der Reihe der Essigsäureester die thermodynamische Güte des Lösungsmittels mit seinem Molekulargewicht zunimmt.

33 A b h ä n g i g k e i t d e s A u f l ö s u n g s p r o - z e s s e s v o m M o l e k u l a r g e w i c h t d e s P o l y m e r e n

331 Diffusion

Wir haben in Kap. 31 gesehen, daß der Eigendiffusionskoeffizient des Lösungsmittels, bestimmt durch die Beweglichkeit der Ketten-segmente, weitgehend den gemeinsamen Diffusionskoeffizienten festlegt. Aus diesem Grund ist auch der mittlere gemeinsame Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$) unabhängig vom Molekulargewicht des Polymeren, wie bereits von Ueberreiter und Asmussen¹⁸ gefunden worden ist, was auch in dieser Arbeit für große Molekulargewichte bestätigt wurde. (Abb. 31).

Liegen die Molekulargewichte unterhalb ca 20 000, so haben sie entsprechend Gl. (13) und (14) einen größeren Eigendiffusionskoeffizienten, der nicht zu vernachlässigen ist. Der mittlere gemeinsame Diffusionskoeffizient nimmt dann mit fallendem Molekulargewicht des Polymeren, wie Abb. 31 zeigt, zu. Er ist bei 90 °C nur oberhalb 10 000 und bei 130 °C nur oberhalb 20 000 vom Molekulargewicht des Polymeren unabhängig.

332 Quellschicht

Die Quellschicht kann man sich, wie erwähnt, aus Makromolekülknäueln aufgebaut vorstellen. Da die Abhängigkeit des Knäueldurchmessers vom Molekulargewicht des Polymeren durch die Gleichung

$$\sqrt{h^2} = C (M_p)^b \quad (24)$$

gegeben wird, wobei C und b Konstanten sind, liegt es nahe, daß

die Abhängigkeit der Quellschichtdicke vom Molekulargewicht durch eine ähnliche Formel beschrieben werden kann:

$$\delta = k (M_p)^A. \quad (25)$$

Die Auftragung $\log \delta$ gegen $\log M_p$ bei mehreren Temperaturen in Abb. 32 zeigt, daß die Abhängigkeit der Quellschichtdicke vom Molekulargewicht des Polymeren durch Gl. (25) gut wiedergegeben wird. Dabei ist der Exponent A temperaturunabhängig und gleich 0,7. Die Konstante k ist temperaturabhängig und in Tab. 45 aufgeführt. Die Zunahme der Quellschichtdicke mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren ist nicht allein auf die Zunahme des Makromolekülknäuel-Durchmessers zurückzuführen, da der Exponent b im allgemeinen rund 0,5 ist und damit kleiner als 0,7. Die Knäueldurchmesser der Makromoleküle konnten für das System PMMA-Isoamylacetat bei der Theta-Temperatur (57,5 °C) berechnet werden¹⁰⁴. Der Vergleich der Quellschichtdicke und des Knäueldurchmessers (Tab. 46) zeigt, daß die Zunahme der Quellschicht zum größten Teil auf den Anstieg des Knäueldurchmessers zurückzuführen ist. Diese Betrachtung führt zu dem Ergebnis, daß die Quellschicht von ca 10^4 Makromolekülschichten aufgebaut ist. Hierbei ist lediglich zu berücksichtigen, daß dieses Ergebnis unter sehr vereinfachenden Bedingungen gewonnen wurde. Die festgestellte Makromolekülanzahl könnte ohne weiteres z. B. durch Überlappung der Knäuelschichten beeinflusst werden. Der beobachtete Anstieg der Makromolekül-Anzahl in der Quellschicht könnte aber auch durch die stärkere Erhöhung der Viskosität in der Gelschicht erklärt werden.

Bei Molekulargewichten kleiner als 20 000 finden wir eine Abweichung von der Linearität - gegeben durch Gl. (25) - zu höheren Schichtdicken hin. Eine Erklärung wird durch eine stärkere Abnahme der Relaxationszeit der Makromoleküle in diesem Bereich mit kleiner werdendem Molekulargewicht gegeben. Damit steigt die Grenzkonzentration φ_2 an, die eine Vergrößerung des Konzentrationsumfanges der Gelschicht nach sich zieht.

333 Auflösungsgeschwindigkeit

Setzen wir Gl. (10) in Gl. (2) ein, so erhalten wir den Ausdruck

$$\dot{s} = (\bar{D}/k) M_p^{-A}, \quad (26)$$

der die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren wiedergibt, wobei die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit lediglich von der Molekulargewichtsabhängigkeit der Quellschichtdicke bestimmt wird. Das Diagramm $\log \dot{s}$ gegen $\log M_p$ muß eine Gerade für den Bereich geben, für den der Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$) vom Molekulargewicht des Polymeren unabhängig ist. Abb. 33 und Abb. 34 zeigen, daß Gl. (26) bei den Temperaturen oberhalb der Geltemperatur (90 und 130 °C) für den gesamten Molekulargewichtsbereich gilt. Die Tatsache, daß Gl. (26) auch für das Gebiet gültig ist, in dem der Diffusionskoeffizient vom Molekulargewicht abhängt, ist dadurch zu erklären, daß sich hier sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Quellschichtdicke im gleichen Sinn mit dem Molekulargewicht ändern. Die Kurven in Abb. 34 zeigen, daß die mit der Mikroskopanordnung gemessenen Auflösungsgeschwindigkeiten bei den höchsten Molekulargewichten größer sind als Gl. (26) erfordert. Die Ursache liegt darin, daß die dicken Quellschichten den Strömungskanal des Lösungsmittels verengen und somit die Strömung des Lösungsmittels erhöhen. Diese Strömungserhöhung hat eine dünnere Quellschicht und eine größere Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge.

Asmussen und Ueberreiter¹⁹ fanden bei Auflösung von Polystyrol in Isoamylacetat oberhalb der Geltemperatur für den Exponenten A den Wert 0,54. Für unser System PMMA-Isoamylacetat beträgt er 0,7. Dieser Unterschied zeigt, daß der Exponent A nicht nur vom Lösungsmittel sondern auch vom Polymeren abhängt. Dies kann durch unterschiedliche Lösungsmittel-Güte (Kap. 34) und Verschlingung der Makromoleküle erklärt werden. Durch eine unterschiedliche Verschlingung der Polymerketten des PMMA und des Polystyrols ist ebenfalls die Tatsache zu erklären, daß Gl. (26) für Polystyrol nur bei Molekulargewichten unterhalb 150 000 gilt. Für PMMA ist Gl. (26) über den gesamten untersuchten Bereich ($1\,500 < M_p < 3\,000\,000$) gültig.

Der Verlauf der Kurve bei 70 °C in Abb. 33 und Abb. 34 ist auf

den ersten Blick nur deswegen verwirrend, weil bei 70 °C nur bei den mittleren Fraktionen die Geltemperatur unterschritten ist (Tab. 47). Für die erwähnten Bereiche gilt das jeweils oben beschriebene Verhalten.

34 A u f l ö s u n g s p r o z e ß u n d L ö s u n g s m i t t e l

Das Verhalten eines Lösungsmittels zu einem Polymeren wird oft durch eine "Güte" charakterisiert. Eine allgemeine Definition der Güte eines Lösungsmittels existiert nicht. Es werden verschiedene Kriterien in der Thermodynamik, der Kinetik und der Technik verwendet.

In der Thermodynamik werden zwei Kriterien für die Qualifikation eines Lösungsmittels benutzt: der 2. osmotische Virialkoeffizient und die Hugginsche Konstante.

Der reduzierte osmotische Druck (π /Konzentration) bei Hochpolymer-Lösungen ist zumeist von der Konzentration des Polymeren abhängig. Er wird durch die Gleichung

$$\pi/c = RT \left(\frac{1}{M_P} + A_2 c + A_3 c^2 \dots \right) \quad (27)$$

ausgedrückt. Der 2. Koeffizient (A_2), auch 2. Virialkoeffizient genannt, kann positiv wie negativ sein und gilt als ein Maß für die Qualität des Lösungsmittels. Die Güte eines Lösungsmittels wächst mit zunehmendem A_2 -Wert. Bei einem negativen A_2 -Wert neigt die Hochpolymerlösung zur Entmischung.

Das zweite Kriterium für die thermodynamische Güte eines Lösungsmittels ist die Hugginssche Konstante. Zum Verständnis der Funktion der Hugginsschen Konstante seien einige Bemerkungen vorangestellt: Eine Hochpolymerlösung unterscheidet sich von einer Lösung mikromolekularer Stoffe in der theoretischen Behandlung der Entropie. Die einzelnen Segmente der Makromolekülkette sind weder starr aneinander gebunden noch sind sie in ihrer Bewegung gegeneinander völlig frei. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Polymeren und des Lösungsmittels genau so groß ist wie zwischen zwei gleichen Molekülen (Lösungsmittel-Lösungsmittel bzw. Polymer-Polymer), dann ist die Änderung der inneren

Energie ΔU bei der Auflösung gleich Null. Eine solche Lösung heißt athermische Lösung und das Makromolekül in dieser Lösung nimmt eine statistisch berechenbare Knäuelform an. Das chemische Potential des Lösungsmittels (μ_{LM}) bzw. die Aktivität des Lösungsmittels (a_{LM}) wird durch die Gleichung

$$\ln a_{LM} = \frac{\mu_{LM}}{RT} = \ln \varphi_{LM} + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \varphi_P \quad (28)$$

ausgedrückt. Dabei sind φ_{LM} bzw. φ_P die Volumenbrüche des Lösungsmittels bzw. des Polymeren und P der Polymerisationsgrad.

Wenn sich die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Polymeren und des Lösungsmittels gegenüber der Wechselwirkung zwischen Molekülen der gleichen Art (Lösungsmittel-Lösungsmittel bzw. Polymer-Polymer) unterscheidet, dann ist die Änderung der inneren Energie ΔU ungleich Null. In diesem Fall muß in Gl. (28) ein Korrekturglied eingeführt werden.

$$\ln a_{LM} = \frac{\mu_{LM}}{RT} = \ln \varphi_{LM} + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \varphi_P + \chi \varphi_P^2 \quad (29)$$

Der Faktor des Korrekturgliedes χ ist die Hugginssche Konstante. Das Vorzeichen und die Größe der Konstante χ bestimmen das Lösungsvermögen des Lösungsmittels. Ist $\chi < 0$, so ist das chemische Potential des Lösungsmittels (μ_{LM}) negativer als in Gl. (28). Das Lösungsmittel zeigt dann ein sehr gutes Lösungsvermögen für das betreffende Polymere. Ist andererseits $\chi > 0$, so wird das chemische Potential des Lösungsmittels kleiner als in Gl. (28), d. h. das Lösungsmittel hat ein schlechtes Lösungsvermögen.

Da der osmotische Druck durch das chemische Potential ausgedrückt werden kann,

$$\pi = -\frac{\mu_{LM}}{V_{LM}} \quad (30)$$

ergibt sich aus Gl.(27) und (29) zwischen χ und A_2 die Beziehung

$$A_2 = -\frac{V_{LM}}{M_0^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \quad (31)$$

wenn $\varphi_P = (V_{LM}/M_0) \cdot c$ gesetzt wird und das logarithmische Glied

in einer Reihe entwickelt wird. Hierbei sind V_{LM} das partielle Molvolumen des Lösungsmittels und M_0 das Molekulargewicht des Grundmoleküls des Polymeren.

Sowohl der 2. osmotische Virialkoeffizient wie die Hugginssche Konstante können nicht aus den Eigenschaften der reinen Komponenten berechnet werden. Eine Eigenschaft, aufgrund derer die thermodynamische Güte des Lösungsmittels abgeschätzt werden kann, ist die Kohäsionsenergiedichte. Sie ist definiert als das Verhältnis der inneren Verdampfungswärme zum Molvolumen. Die besten Lösungsmittel für ein Polymeres sind diejenigen, deren Kohäsionsenergiedichte die kleinste Differenz zu der des Polymeren aufweist. Die Kohäsionsenergiedichte des PMMA wird in der Literatur mit $9,1 - 9,5 \text{ (cal}^{0,5}\text{cm}^{-1,5})$ angegeben¹⁰⁶.

Asmussen und Ueberreiter¹⁹ haben vorgeschlagen, neben der thermodynamischen Güte die Auflösungsgeschwindigkeit als kinetische Güte des Lösungsmittels einzuführen. Ein Unterschied zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Güte eines Lösungsmittels besteht jedoch nur bei Auflösungen oberhalb der Geltemperatur. Abb. 35 zeigt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit unterhalb der Geltemperatur mit der thermodynamischen Güte Hand in Hand geht. Dieser Zusammenhang ist verständlich, weil die Aktivierungsenergie der Diffusion in der Diffusionshemmungsschicht, die die Auflösungsgeschwindigkeit unterhalb der Geltemperatur bestimmt, mit steigender thermodynamischer Güte sinkt. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie hat eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge (Abb. 36). Ein Einfluß des Molekulargewichtes des Lösungsmittels läßt sich nur innerhalb einer Lösungsmittelreihe feststellen, wie Abb. 37 zeigt. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht wird verständlich, wenn man den Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels in Betracht zieht.

Oberhalb der Geltemperatur ist das Verhältnis zwischen der thermodynamischen Güte und der Auflösungsgeschwindigkeit wesentlich komplizierter. Einerseits diffundieren Lösungsmittel mit niedrigen Molekulargewichten gut, weil die Diffusion der kleinen Moleküle mit einer geringeren Aktivierungsenergie erfolgt. Andererseits bewirken thermodynamisch gute Lösungsmittel die Bildung einer stärkeren Gelschicht, die die Auflösungsgeschwindigkeit herabsetzt.

Die Gelschicht wird mit zunehmender thermodynamischer Güte stärker, weil in erster Linie die Grenzkonzentration φ_2 , bei der die Makromoleküle ihren Gleichgewichtszustand erreicht haben, ansteigt und weil in zweiter Linie der Makromolekülknäuel-Durchmesser größer wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird also einmal positiv (über den Diffusionskoeffizienten) und einmal negativ (über die Quellschichtdicke) von der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels beeinflusst. Es ist deswegen begründet, neben der thermodynamischen Güte (2. osm. Virialkoeffizient und Huggins'Konstante) eines Lösungsmittels die Auflösungsgeschwindigkeit oberhalb der Geltemperatur als die kinetische Güte des Lösungsmittels einzuführen.

35 G e l t e m p e r a t u r

Während bei einer nicht stationären Auflösung die Geltemperatur verschiedene Werte annimmt, bleibt sie beim stationären Prozeß konstant. Wir wollen in unserem Fall die Betrachtungen nur auf den stationären Zustand der Auflösung beschränken. Die Geltemperatur kann durch Beobachtung der Gelschicht mit Hilfe des Mikroskops und aus der Auftragung $\log \delta$ gegen $1/T$ ermittelt werden. Die mit beiden Methoden gewonnenen Werte sind in Tab. 47 aufgeführt. Die Geltemperatur kann bei Systemen auftreten, in denen die Relaxationszeit der Makromoleküle gegenüber der Verweilzeit in der Gelschicht groß ist. Sie hängt naturgemäß sowohl vom Molekulargewicht des Polymeren als auch von der thermodynamischen Güte und der Strömung des Lösungsmittels ab.

351 Geltemperatur und Molekulargewicht des Polymeren

Die Abhängigkeit der Geltemperatur (T_{gel}) vom Molekulargewicht des Polymeren ist in Abb. 38 für System PMMA-Isoamylacetat dargestellt. Zusätzlich sind noch die Glas- (T_G) und die Fließtemperatur¹⁰⁷ (T_P) sowie die Entmischungstemperatur (T_E) mit eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß die Gel- ebenso wie die Glas- und die Fließtemperatur bis zu einem Molekulargewicht von ca 30 000 stark zunimmt. Die Abnahme der Geltemperatur mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren bei Molekulargewichten

größer als 30 000 können wir verstehen, wenn wir uns daran erinnern, daß sich die Transportgeschwindigkeit durch die Diffusionshemmungs-Schicht genau wie die Glastemperatur oberhalb 30 000 unwesentlich mit steigendem Molekulargewicht ändert. Die weitere Zunahme der Verschlingung (Zunahme der Fließtemperatur) begünstigt aber die Bildung einer starken Gelschicht (Kap. 332), die die Abnahme der allgemeinen Geschwindigkeit des Prozesses zur Folge hat und somit eine Erniedrigung der Grenzkonzentration φ_2 bzw. der Geltemperatur bewirkt.

Die in derselben Abbildung aufgetragenen Entmischungstemperaturen nehmen mit dem Molekulargewicht des Polymeren zu. Zu höheren Molekulargewichten hin dürften sich die Gel- und Entmischungstemperaturkurven überschneiden, so daß eine Auflösung unterhalb der Geltemperatur ohne Entmischung unmöglich wird. Bei einer Auflösung unterhalb der Entmischungstemperatur kann der Auflösungsprozeß wieder durch die Gelschicht kontrolliert werden.

352 Abhängigkeit der Geltemperatur von der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels

Die Makromoleküle erreichen bekanntlich (Kap. 31 und 34) in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel schneller ihren Gleichgewichtszustand. Die daraus sich ergebende Abnahme der Geltemperatur mit steigender thermodynamischer Güte des Lösungsmittels ist in Abb. 39 dargestellt. Durch den Zusammenhang zwischen der Geltemperatur und der thermodynamischen Güte kann die Geltemperatur, die leicht zu messen ist, als Kriterium für die thermodynamische Güte des Lösungsmittels verwendet werden.

Wenn die Geltemperatur ein Maß der thermodynamischen Güte und die Auflösungsgeschwindigkeit ein Maß der kinetischen Güte des Lösungsmittels darstellt, dürfte der Zusammenhang zwischen der Geltemperatur und der Auflösungsgeschwindigkeit bei der Geltemperatur von Interesse sein. Man kann aus Abb. 40 erkennen, daß die kinetische Güte bei der Geltemperatur und darunter (Abb. 35) weitgehend durch die thermodynamische Güte des Lösungsmittels bestimmt wird. Erst oberhalb der Geltemperatur, wo Relaxationen für die Auflösungsgeschwindigkeit keine wesentliche Rolle mehr

spielen, wird sich die kinetische von der thermodynamischen Güte unterscheiden.

353 Einfluß der Strömung des Lösungsmittels auf die Geltemperatur

Das strömende Lösungsmittel ist in der Lage, die Gelschicht abzutragen; daher verschiebt sich die Geltemperatur bei einer größeren Lösungsmittelströmung zu höheren Werten, wie es in Abb. 21 und Abb. 22 zu erkennen ist. Unterhalb der Geltemperatur wird die Auflösungsgeschwindigkeit verständlicherweise nicht mehr von der Strömung beeinflusst, da die Relaxationen in der Diffusionshemmungs-Schicht von der Strömung nicht beschleunigt werden können (Tab. 37, 15, 15b, 36, 36b). Dagegen ist die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Strömung oberhalb der Geltemperatur ein Beweis dafür, daß der gesamte Auflösungsprozeß durch die Diffusion über die Gelschicht kontrolliert wird.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Serie von PMMA-Fractionen mit Molekulargewichten von 1 500 bis 3 000 000 hergestellt, deren Auflösungsgeschwindigkeiten und Quellschichtdicken in einigen Estern, Ketonen und chlorierten Paraffinen im stationären Zustand gemessen wurden. Als Apparaturen wurden eine Mikroskopanordnung und ein für diese Arbeit angefertigtes Differential-Refraktometer verwendet.

Die Auflösung eines glasigen Hochpolymeren erfolgt über eine Diffusionsgrenzschicht zwischen Polymer und Lösungsmittel, die in folgende Bereiche aufgeteilt werden kann:

Infiltrationsschicht
Glasschicht
Relaxationsschicht
relaxierte Schicht
Strömungsschicht,

wobei die Glas- und die Relaxationsschicht zur Diffusionshemmungsschicht und die relaxierte und die Strömungsschicht zur

Gelschicht zusammengefaßt wurden. Diffusionshemmungs-Schicht und Gelschicht zusammen bilden die Quellschicht.

Die hier betrachteten Größen sind in folgenden Bereichen gemessen worden.

Auflösungsgeschwindigkeit (s)	10^{-8} - 10^{-4}	cm/sec
Quellschichtdicke (δ)	0.003 - 0,20	cm
Diffusionskoeffizient (D)	10^{-7} - 10^{-5}	cm ² /sec

Der Auflösungsmechanismus ist für ein bestimmtes Stoffsystem oberhalb und unterhalb einer bestimmten Temperatur, die Geltemperatur genannt wurde, unterschiedlich. Unterhalb der Geltemperatur wird die Auflösungsgeschwindigkeit durch den Transport über die Diffusionshemmungs-Schicht bestimmt, d. h.: durch die Diffusion im noch glasigen Polymeren und die Relaxationszeit, die die Makromoleküle benötigen, um von ihrem glasigen Nichtgleichgewichts- in den Gleichgewichtszustand zu gelangen. Die Gelschicht, in der die Makromoleküle sich im Gleichgewichtszustand befinden, ist nicht registrierbar. Oberhalb der Geltemperatur erreichen die Makromoleküle bei relativ höheren Konzentrationen ihren Gleichgewichtszustand und ermöglichen somit die Bildung einer starken Gelschicht. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird in diesem Bereich weitgehend durch die Transportvorgänge in der Gelschicht bestimmt.

Die Geltemperatur ist naturgemäß niedriger als die Glastemperatur. Der Einfluß des Molekulargewichts des Polymeren auf die Geltemperatur entspricht bei niedrigen Molekulargewichten dem Einfluß auf die Glastemperatur. Oberhalb des Molekulargewichtes, bei dem die Glastemperatur ihren konstanten Wert erreicht hat, fällt die Geltemperatur mit steigendem Molekulargewicht ab, weil der zunehmende Verschlingungsgrad der Makromoleküle die Gelschicht konsistenter macht.

Bei Erhöhung der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels fällt die Geltemperatur ebenfalls ab, weil die Erreichung des Gleichgewichtszustandes der Makromoleküle erleichtert wird. Die Zunahme der Strömungsstärke des Lösungsmittels bewirkt eine Erhöhung der Geltemperatur, weil für die Bildung der Gelschicht eine höhere Konzentration der Makromoleküle in der Gelschicht notwendig ist.

Oberhalb der Geltemperatur wird die Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit, der Quellschichtdicke und des Diffusionskoeffizienten durch die Gleichungen

$$s = s_0 \exp(-E_s/RT)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

$$s = s_0 \exp(-A_s/T)$$

beschrieben, wobei E_s die scheinbare Aktivierungsenergie des Auflösungsprozesses, E_D die Aktivierungsenergie der Diffusion und A_s eine Konstante sind. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist rund 8 Kcal/Mol und die scheinbare Aktivierungsenergie der Auflösung rund 5 Kcal/Mol. Die Quellschichtdicke nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls zu, weil die Polymerkonzentration, d. h. die Anzahl der Makromoleküle, in ihr wächst.

Der Einfluß des Molekulargewichtes des Polymeren oberhalb der Geltemperatur auf den Auflösungsprozeß erfolgt durch die Zunahme der Quellschichtdicke mit steigendem Molekulargewicht nach der Gleichung

$$s = k M_P^{0,7}$$

bei Molekulargewichten größer als 20 000. Der Parameter (k) ist von der Temperatur und der Strömungsstärke des Lösungsmittels abhängig. In diesem Molekulargewichtsbereich ist der Diffusionskoeffizient vom Molekulargewicht des Polymeren unabhängig, weil der Eigendiffusionskoeffizient des Polymeren durch die starke Verschlingung der Makromoleküle sehr gering ist. Bei Molekulargewichten kleiner als 20 000 nimmt der Diffusionskoeffizient mit fallendem Molekulargewicht des Polymeren zu, da der Verschlingungsgrad der Makromoleküle sinkt und die Eigendiffusion des Polymeren nicht zu vernachlässigen ist. In diesem Molekulargewichtsbereich ist die Quellschicht dicker, als die obere Gleichung erfordert, weil die Makromoleküle schneller ihren Gleichgewichtszustand erreichen. Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren wird über den gesamten Molekulargewichtsbereich durch die Gleichung

$$s = k' M_P^{-0,7}$$

gegeben, wobei k' bei Molekulargewichten oberhalb 20 000 gleich mit $(\bar{D}/k)$ ist.

Unterhalb der Geltemperatur sind die Quellschichtdicke und der Diffusionskoeffizient so klein, daß sie nicht gemessen werden konnten. ($\delta \approx (1-2) \cdot 10^{-4}$ cm) Die Auflösungsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich niedriger als oberhalb der Geltemperatur. Ihre Temperaturabhängigkeit kann durch die Gleichung

$$\delta = \delta_0 \exp(-E_{\delta_1}/RT)$$

beschrieben werden. Die scheinbare Aktivierungsenergie des Auflösungsprozesses (E_{δ_1}) ist mit rund 30 Kcal/Mol sehr hoch. Sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit in diesem Bereich als auch die scheinbare Aktivierungsenergie werden von der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel beeinflusst.

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren kann nicht durch die Gleichung $\delta = k' M_P^{-0,7}$ wie oberhalb der Geltemperatur beschrieben werden. Vielmehr ist der Exponent dieser Gleichung bei niedrigen Molekulargewichten mit 1,6 - 2,8 sehr hoch und bei hohen Molekulargewichten mit 0,2 - 0,4 relativ niedrig. Die sterische Behinderung der Makromoleküle nimmt wie die Glastemperatur (bei niedrigen Molekulargewichten) mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren zu. Im gleichen Sinn steigt die Relaxationszeit und fällt die Auflösungsgeschwindigkeit. Wenn die gegenseitige Behinderung der Makromoleküle einen bestimmten Wert erreicht hat, ist der Einfluß des Molekulargewichtes des Polymeren auf die Relaxationen bzw. auf die Auflösungsgeschwindigkeit unwesentlich.

5 TABELLEN

Tab.1

Thermische Polymerisation				
Probe Nr.	Temp. [°C]	Zeit [h]	$[\eta]$ [cm ³ /g]	M _p
1a	100	60	655	4 680 000
2a	150	20	320	1 840 000
3a	200	15	220	1 120 000
4a	250	5	-	-

Tab.2

_Polymerisation mit Peroxidzusatz				
Probe Nr.	Peroxid [%]	Temp. [°C]	$[\eta]$ [cm ³ /g]	M _p
1	0,33	150	50,3	166 000
2	0,45	150	46,0	145 000
3	0,67	150	42,5	133 000
4	1,20	150	38,8	117 000
5	1,7	150	32,4	94 400
6	2,9	120	44,8	141 000
7	3,5	150	24,7	63 000
8	4,1	180	22,4	56 200
9	6,0	150	21,6	55 000
10	6,0	160	19,7	47 000
11	6,7	175	21,0	51 500

Tab.3

Ausgangsmaterial für die Fraktionierung		
Probe Nr. aus Tab.1+2	Menge [g]	M _p
2a	20	1 840 000
2	30	145 000
5	28	94 400
7	35	63 000
9	20	55 000
10	30	47 000
11	20	51 500

Tab. 4

Fraktionierungsergebnisse						
Fr.Nr. ¹	Fr.Nr. ²	Menge ¹ g	$[\eta]^1$ cm ³ /g	$[\eta]^2$ cm ³ /g	Mol.Gew. ²	Mol.Gew. ³
1	1	4,5	458,5	458,5	3 000 000	3 150 000
2	2	4,0	341,5	341,5	2 030 000	2 223 000
3	3	6,5	186,0	186,0	902 000	1 055 000
4	4	6,2	124,0	124,0	537 000	626 000
5	5	12,3	69,3	69,3	248 000	284 000
6	6	9,8	44,3	44,3	138 000	148 000
7	7	19,3	30,0	34,3	98 800	82 400
	8			27,1	72 100	
8	9	14,8	19,0	21,3	52 400	39 600
	10			17,4	38 900	
9	11	12,4	13,3	14,3	31 100	21 800
	12			12,4	26 000	
10	13	13,2	10,6	11,2	22 600	14 700
	14			10,06	19 670	
11	15	9,7	7,1	7,56	13 400	7 400
	16			6,58	11 170	
12	17	3,2	6,14	6,14	10 180	5 520
13	18	21,1	3,09	3,09	4 170	1 530

- 1) Daten nach der Kombination der Fraktionen
- 2) Daten vor der Kombination der Fraktionen. Molekulargewicht bestimmt nach Mark und Houwink
- 3) Molekulargewicht der Fraktionen nach der Kombination nach der Methode von Stockmeyer und Fixman.

Tab.5

Eichwerte des Differential-Refraktometers für das System PMMA-Methylacetat					
Temp. °C	Konz. g/cm ³	Ablenkung skt	Quotient skt/Konz.	L-Volumen cm ³	$F_{App} \cdot 10^4$ cm·min/skt·sec
20	0,00679	-	-	7,00	-
30	0,00670	3,06	457	7,10	3,59
40	0,00660	3,13	474	7,19	3,53
50	0,00650	3,24	498	7,30	3,40

Tab.6

Eichwerte des Differential-Refraktometers für das System PMMA-Äthylacetat					
Temp. °C	Konz. g/cm ³	Ablenkung skt	Quotient skt/Konz.	L-Volumen cm ³	$F_{App} \cdot 10^4$ cm·min/skt·sec
20	0,01685	-	-	7,00	-
30	0,01661	7,38	444	7,10	3,70
40	0,01638	7,53	460	7,20	3,63
50	0,01615	7,67	475	7,30	3,56
60	0,01591	7,82	492	7,41	3,50
70	0,01568	7,99	510	7,52	3,43

Tab.7

Eichwerte des Differential-Refraktometers für das System PMMA-Isopropylacetat					
Temp. °C	Konz. g/cm ³	Ablenkung skt	Quotient skt/Konz.	L-Volumen cm ³	F _{App} · 10 ⁴ cm·min/skt·sec
20	0,01414	-	-	7,00	-
30	0,01399	6,03	431	7,08	3,79
40	0,01381	6,15	445	7,17	3,74
50	0,01363	6,22	456	7,26	3,69
60	0,01342	6,33	472	7,38	3,64
70	0,01319	6,44	488	7,50	3,58
80	0,01296	6,58	508	7,64	3,55

Tab.8

Eichwerte des Differential-Refraktometers für das System PMMA-Isoamylacetat					
Temp. °C	Konz. g/cm ³	Ablenkung skt	Quotient skt/Konz.	L-Volumen cm ³	F _{App} · 10 ⁴ cm·min/skt·sec
23	0,01000	3,42	342	7,02	4,74
30	0,00993	3,47	394	7,08	4,70
40	0,00981	3,50	357	7,16	4,65
50	0,00958	3,57	368	7,24	4,57
60	0,00958	3,63	378	7,33	4,52
70	0,00948	3,67	387	7,42	4,47
80	0,00935	3,72	398	7,51	4,41
90	0,00924	3,80	411	7,66	4,36
100	0,00911	3,85	423	7,71	4,30
110	0,00899	3,91	435	7,81	4,22
120	0,00886	3,98	449	7,92	4,17
130	0,00873	4,04	463	8,04	4,11

Tab.9

Grenzkonzentration ϕ_2 des Polymeren in der Quellschicht als Volumenbruch beim System PMMA-Isoamylacetat								
Temp. °C	23	30	40	50	60	70	80	90
Fr.Nr.								
2	0,26	0,27	0,26	0,29	0,37	0,56	0,64	0,78
4	0,26							
6	0,30	0,26	0,30	0,51	0,61	0,67	0,72	0,79

Tab.10

System: 1.Fraktion(PMMA) - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit (δ), Quellschichtdicke (δ) und mittlerer gemeinsamer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	gemessen mit der Mikroskopanordnung			gemessen m.D.R.
	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec
50	30,0	-	-	33,8
	34,3	-	-	
	33,5	-	-	
60	124	-	-	-
	121	-	-	
	99	-	-	
70	324	-	-	141
	275	-	-	
	274	14,2	3,9	
80	438	-	-	-
	487	13,8	6,7	
90	684	15,5	10,6	291
100	1000	17,2	17,2	-
	1140	17,2	19,6	
110	1070	21,0	23,0	423
120	1300	21,0	27,0	-
130	1850	16,2	30,0	595

Tab.11

System: 2.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit (ξ), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsame mittlere Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
50	23 14	-	-	54,8
60	123	-	-	-
70	422 570 523 516	- 17,0 16,0 5,0	- 9,7 8,4 2,6	166
80	413 575 706	13,0 17,0 10,3	5,4 9,8 7,3	-
90	504 635	15,0 -	7,6 -	355
100	1014 831	16,0 15,2	16,2 12,6	-
110	1388	17,0	23,6	504
120	1820	16,0	29,1	-
130	2040 2000	19,0 15,2	38,8 30,4	727

Tab. 12

System: 3. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsame mittlere Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
50	17,3 23,1	- -	- -	51,4
60	101	-	-	-
70	449	6,9	3,1	301
80	554	10,3	5,7	-
90	888 945	9,1 8,6	8,1 8,1	410
100	1060 1150	11,4 11,4	12,1 15,1	523
110	962 1350	12,8 11,7	12,3 15,8	660
120	1800	12,4	22,3	-
130	1840 2690	12,4 11,7	22,8 31,5	970

Tab. 13

System: 4. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (s), gemeinsame mittlere Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$s \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
40	2,2 3,5	-	-	37,1
50	26,0	-	-	56,4
60	112	-	-	188
70	445 423	-	-	414
80	960	6,0	5,8	565
90	952 1260	9,7 7,0	9,2 8,8	577 655
100	1640 1160	7,1 9,1	11,6 10,6	930 870
110	1700	8,7	14,8	1410 1150
120	1770 2090	11,1 9,9	19,6 20,7	1210 1250
130	2790 2770	10,7 10,9	29,9 30,2	1690

Tab.14

System: 5.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit(ξ), Quellschicht-dicke(δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
40	2,8	-	-	-
50	24,7	-	-	191
60	101	-	-	480
70	460 572	0,63 0,63	0,29 0,36	645
80	1790 1660	1,06 0,90	1,9 1,4	950
90	2130	4,4	9,4	1290
100	2450 1770	4,2 6,4	10,3 11,3	1530
110	3090 2410 2480	4,8 6,6 6,2	14,8 15,9 15,4	1800
120	2880 2450 2780	6,9 7,8 7,3	19,8 19,1 20,3	2120
130	3390 3240 2880 3320	7,9 9,1 9,9 8,5	26,8 29,5 28,5 28,2	3370

Tab.15

System: 6.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit($\dot{s}$), Quellschicht-dicke(δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
30	0,8 0,6	-	-	-
40	5,4 3,5	-	-	-
50	25,0 24,8 24,9	-	-	104
60	100	-	-	-
70	541	-	-	734
80	1890 1930 1660	2,6 1,3 -	4,9 2,5 -	128
90	2520 3620 3120	3,3 1,9 2,1	8,3 6,9 6,6	1620
100	3360 3050 3190	3,6 3,9 3,5	12,1 11,9 11,2	2130 2720
110	4490 3520	3,8 4,5	17,1 15,8	2900
120	4040 4140	5,8 5,8	23,4 24,0	3450 3160
130	4300 5100	7,0 5,0	30,0 25,8	4230 4980

Tab. 15 a

System: 6. Fraktion - Isoamylacetat (getempertes Polymeres)			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke (δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
60	164	-	-
70	-	-	-
80	1730	-	-
90	3020	2,0	6,04
100	3540	3,2	11,3
110	-	-	-
120	5760	3,2	18,4
130	5330	4,7	25,1

Tab. 15 b

System: 6. Fraktion - Isoamylacetat Stroemungsverhaeltnis zu Tab. 15: 1 zu 5			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke (δ), gemeinsame mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
60	97,5	-	-
80	1480	-	-
90	4700	0,25	1,20
	5550	0,60	3,30
100	7320	0,96	7,03
110	7590	1,7	12,9
120	7900	2,0	15,8
130	9360	2,2	20,6

Tab. 16

System: 7. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
30	1,7 2,1	-	-	-
40	9,5 13,7	-	-	35,4
50	41,6 35,5	-	-	-
60	168 174	-	-	368
70	624	-	-	1020
80	2500 3400 3450	- 0,3 1,4	- 1,3 4,8	2170
90	5460 5270 3990	2,1 2,0 1,1	11,5 10,5 4,4	3150
100	6610 5080 5990	2,0 2,5 1,8	13,2 12,7 10,8	5020 3840 3990
110	8400 6300 8740 6340	2,4 2,5 2,3 2,4	20,1 12,8 20,1 15,2	4510 5930
120	7380 12700 7780 8840	3,1 1,9 2,5 2,5	22,9 24,1 19,5 22,1	6350 6740
130	11900 8800 11600 7720	1,9 2,9 3,8 2,8	22,6 25,5 44,1 21,6	7640 6700 6900

Tab.17

System: 8.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit (δ), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
30	3,2 2,8	-	-	8,3
40	15,5 21,8	-	-	46,1
50	75,7 70,7	-	-	172
60	333 273	-	-	452
70	1340 1190	-	-	1250
80	5580 7240 6250 4720	0,75 0,63 0,70 -	4,8 4,6 4,4 -	3670 3550
90	11400 7640 7870 7520 6600	0,50 1,25 0,94 1,20 1,30	5,7 9,6 7,4 9,0 8,0	4400 6030
100	14700 11700 11400	0,75 1,60 1,20	11,0 18,7 13,7	6850 6900
110	10000 12300 10400 16500	1,7 1,3 - 1,4	17,0 16,0 - 23,0	7760 8980 7800
120	15000 15600 12900	1,9 2,1 1,7	28,5 32,8 21,9	9180 9420
130	12500 12200 18700	1,7 1,8 1,8	21,2 22,0 33,7	12980 12880 10450

Tab. 18

System: 9. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
30	7,04 8,58 6,93	-	-	16,3
40	38,5 43,7	-	-	-
50	146 154	-	-	305
60	645 630	-	-	762
70	1900	-	-	2080
80	8420 10000 9740 8140	0,50 0,30 0,34 0,7	4,2 3,0 3,3 5,7	6560 6220
90	12600 12400 11400 11700	1,1 0,6 - -	13,9 7,4 - -	9330 8450
100	15400 11600 15300 13400 14700	0,9 1,2 - - -	13,9 13,9 - - -	9180 10150 8620
110	20400 21800	0,9 1,3	18,4 28,3	12900 12900
120	26600 21100 18400 28100 18700	1,2 1,7 1,6 - -	31,9 35,9 29,4 - -	14700 16100
130	24600 23800	1,7 1,9	43,1 45,2	17600 17800 19400

Tab.19

System: 10.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit (ξ), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\xi \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
30	16,6 17,6 15,3	-	-	50
40	58 78	-	-	303
50	263	-	-	670 1070
60	940 980	-	-	1540
70	2870 3340	-	-	4130
80	12300 13500	- 0,4	- 5,4	9550 10050
90	19200 16000 15700 15300	0,3 0,5 0,6 1,0	6,0 8,0 9,0 15,0	12370 12780
100	20800 19800	0,7 0,7	13,5 13,8	16850 15230
110	23000 18300 23600	0,8 1,4 0,9	17,5 25,0 21,2	19800 16650
120	25900 31600 25600 26000	1,2 0,8 0,9 1,3	31,0 25,3 22,5 34,0	20520 18300
130	30600 39000 35200	1,2 - 1,3	36,7 - 45,8	24400 19700

Tab. 20

System: 11. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$s \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
30	209 110 161 137	-	-	450 480 260
40	532	-	-	1620 1030
50	1880	-	-	3440
60	6630	0,12	0,8	6330 6000 5500
70	11800	-	-	13000
80	17700 17100	0,7 1,2	12,4 20,5	13900 16200
90	23200	1,1	25,5	18100
100	30300 33100	0,8 1,0	24,2 33,1	19300 22400
110	31100 34800 36400	1,6 0,8 1,2	49,8 27,8 43,7	25300
120	38300	1,8	68,9	39100 33700 29600
130	50000 43000	2,0 1,5	100,0 64,5	47500

Tab.21

System: 12.Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
20	143 114	-	-	495
30	454 450	-	-	1120 2180
40	2140 1720	-	-	2500 2200
50	5980 4520	-	-	5620
60	11400 12200 12500	-	-	10800
70	14200 20300 24900	0,5 0,5 0,5	8,0 10,0 12,0	15500 19300
80	21000 28600 26600	1,0 0,9 0,8	21,0 25,6 21,0	19600
90	27200 30900 39000	1,0 0,8 0,7	43,0 24,7 27,3	23850
100	28400 42000	1,0 0,7	28,5 30,0	29500 29400 29800
110	51600 39700 40500 55400	1,2 1,4 1,2 0,8	61,9 55,6 48,6 44,3	34900 37400
120	47400 69500 47900	1,9 0,8 1,2	90,0 55,6 57,5	37200 41000
130	58800 52800 75300	1,2 1,0 0,6	70,0 52,8 45,2	55900
135	66300	1,0	66,0	

Tab. 22

System: 13. Fraktion - Isoamylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec. (gemessen m.D.R.)
30	20800 18200	1,0 1,2	20,8 21,8	19600
40	22900	1,6	36,6	23900
50	27300	1,9	51,9	27500
60	33100	2,2	73,0	-
70	61900 38900	1,0 2,6	62,0 101,0	-
80	53600	1,9	104,0	-
90	69500	2,2	153,0	-
100	-	-	-	-
110	69500	2,2	153,0	-

Tab.23

System: 6.Fraktion - Methylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ) gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
30	625	-	-	1163
40	1650 1460 2780 2020	-	-	3070
50	4600 4960	3,7 3,4	17,0 16,9	4700

Tab.24

System: 6.Fraktion - Aethylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht-dicke (δ), gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.M.)	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec (gemessen m.D.R.)
23	31	-	-	-
30	101 139 104	-	-	343
40	354 260 298	-	-	846
50	1560 1430	-	-	1980
60	3220 3040 2630	2,8	9,0	4010
70	4140 4260 3520	5,0	20,7	4890

Tab. 24 a

System: 6. Fraktion (getempert)-Äthylacetat			
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke (δ), mittlerer gemeinsamer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)			
Temp. °C	gemessen mit der Mikroskopanordnung		
	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
23	20,8	-	-
30	74,5	-	-
	74,3	-	-
40	279	-	-
	264	-	-
	318	-	-
50	666	1,5	1,0
	1140	-	-
	1200	-	-
	1040	-	-
60	4010	2,5	10,0
	3080	4,1	12,6
	3190	0,8	2,6
	2500	1,3	3,6
70	4730	3,0	14,2
	5370	2,8	15,0
	4440	3,1	13,8

Tab. 25

System: 6. Fraktion - Isopropylacetat				
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke (δ), mittlerer gemeinsamer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)				
Temp. °C	gemessen mit der Mikroskopanordnung			gemessen m.D.R. $\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.
	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.	
30	6,24	-	-	220
				93
40	54,8	-	-	126
50	125	-	-	309
60	750	-	-	1420
70	2140	5,0	10,7	
	1850	5,0	9,3	2550
	1520	7,0	10,6	
80	3150	5,0	16,0	3420
	2280	8,0	18,2	

Tab. 26

System: 6. Fraktion - Aceton			
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellchichtdicke (S), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$S \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
23	128	-	-
30	255	-	-
40	780 830 650 770	-	-
50	4370	2,2	9,6

Tab. 27

System: 6. Fraktion - Methyläthylketon			
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellchichtdicke (S), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$S \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
30	216 216 134	-	-
40	-	-	-
50	1470	-	-
60	3120 3120	4,0 3,1	12,6 9,7
70	3910 8740 5440	9,0 3,2 6,0	35,2 28,0 32,6

Tab.28

System: 6.Fraktion - Diäthylketon			
Auflösungsgeschwindigkeit (s), Quellschicht- dicke(δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff.($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
40	326	-	-
50	1000	-	-
60	2580	2,5	13,1
70	4220 4470	5,3 -	22,4 -
80	4050 4950	7,0 -	28,4 -
90	4720	5,0	23,5

Tab.29

System: 6.Fraktion - Methylisobutylketon			
Auflösungsgeschwindigkeit(š), Quellschicht- dicke(δ), gemeinsamer mittl.Diffusionskoeff.($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
30	3,22	-	-
40	29,5	-	-
50	-	-	-
60	468	-	-
70	1040 1040	-	-
80	4470 4140	1,5 -	6,7 -
90	5300 4970	3,0 -	15,9 -
100	5230	4,8	25,1
110	6420	4,8	30,8

Tab. 30

System: 6. Fraktion - Cyclohexanon			
Auflösungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht- dicke (δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
50	62,4	-	-
60	277	-	-
70	1660	0,3	0,5
	1160	-	-
	936	-	-
80	3640	1,8	6,6
	3280	2,4	7,9
90	5520	2,8	15,5
	4070	2,5	10,0
100	5230	3,1	16,2
110	6260	3,4	21,3
120	-	-	-
130	9190	4,0	36,8

Tab. 31

System: 6. Fraktion - Dichlormethan			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht- dicke (S), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$S \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
23	6860	1,80	12,3
	6300	1,10	6,9
	7100	1,00	7,1
30	8210	4,40	36,1
	9100	0,75	6,8
35	14200	2,0	28,4
	11000	4,6	50,6
	13000	5,0	65,0

Tab. 32

System: 6. Fraktion - Chloroform			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht- dicke (S), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec.	$S \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec.
23	1620	-	-
30	3000	-	-
	2770	-	-
40	7610	3,4	25,9
	3970	7,0	27,8
	9100	1,6	14,6
50	6980	4,5	25,8
	4550	6,4	29,1
	13000	1,6	21,0
54	5130	7,0	35,9
	6110	6,0	36,0
	7340	4,0	29,4
	13100	1,6	21,0

Tab.33

System: 6.Fraktion - Tetrachlorkohlenstoff			
Aufloesungsgeschwindigkeit (s), Quellschicht- dicke(δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff.($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
30	0,0	-	-
40	0,0	-	-
50	17,3	-	-
60	83,2 104,0	-	-
70	442 430	-	-

Tab.34

System: 6.Fraktion - Dichloraethan			
Aufloesungsgeschwindigkeit(δ), Quellschicht- dicke(δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff.($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
25	600 450 578 480	-	-
30	1170	-	-
40	2440 1330 2080	0,35	0,85
50	4160 5040 5550	1,7 2,2 2,5	7,1 11,0 13,0
60	6930 7170	3,4 3,4	23,5 24,4
70	5460 6620	6,6 4,4	36,0 29,1
80	5130 6290 6800	8,0 7,0 6,0	41,0 44,0 40,8

Tab.35

System: 6.Fraktion - Pentachloraethan			
Auflösungsgeschwindigkeit (δ), Quellschicht- dicke (δ), gemeinsamer mittl. Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
30	2,9	-	-
40	15,6 11,7	-	-
50	-	-	-
60	-	-	-
70	936	-	-
80	3150	0,6	1,9
90	4060 4280	1,9 1,7	7,7 7,3
100	5200 5100	2,0 2,0	10,4 10,2
110	6190 5460	2,2 2,5	13,6 13,7
120	5470 5800	3,0 2,8	16,4 16,2
130	6950 5200	4,2 4,0	29,2 20,8
140	7120 7530	3,0 3,6	21,4 27,0
150	7680	3,4	26,1

Tab.36

System: 6.Fraktion - Bernsteinsaeuredimethylester			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht- dicke (δ), gemeinsamer mittl.Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
30	19,4	-	-
40	69,3	-	-
50	338	-	-
60	940	-	-
70	1560	1,6	2,5
	1980	1,6	3,2
	2880	1,0	2,9
80	2400	2,7	6,5
	4040	1,7	6,7
	2450	2,7	6,7
90	3220	3,1	10,1
	3010	3,7	11,1
	5060	2,2	11,1
	3000	3,9	11,7
100	2650	4,4	11,7
	2150	6,0	12,9
	3610	4,4	15,9
	3430	4,4	15,1
	4930	2,8	14,0
110	2730	8,0	20,5
	4370	3,8	16,4
	4700	3,6	16,8
120	5140	3,7	19,0
	6090	4,0	24,2
130	6950	5,0	34
	5650	8,0	45
	6120	6,0	37
	6820	4,6	31
140	7210	5,4	39
	7940	4,5	36
150	6760	7,0	47
	6450	7,0	45
	6790	6,1	44
	9520	4,3	41

Tab.36a

System: 6.Fraktion - Bernsteinsaeuredimethylester (getempertes Polymeres)			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschichtdicke(δ) gemeinsamer mittlerer Diffusionskoeffizient ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
50	246 216	-	-
60	661	-	-
70	2510	0,2	0,5
80	4470	1,4	6,3
90	3860	2,4	9,3
100	4710	2,6	12,3

Tab.36b

System: 6.Fraktion - Bernsteinsaeuredimethylester Stroemungsverhaeltnis zu Tab. 36 : 1 zu 5			
Aufloesungsgeschwindigkeit ($\dot{s}$), Quellschicht- dicke (δ), gemeinsamer mittl.Diffusionskoeff. ($\bar{D}$)			
Temp. °C	$\dot{s} \cdot 10^8$ cm/sec	$\delta \cdot 10^2$ cm	$\bar{D} \cdot 10^7$ cm ² /sec
60	1010	0,12	0,12
70	3020	0,4	1,21
80	5360 4300	1,3 1,6	7,0 6,9
90	6290	1,6	10,1
100	8300	1,8	14,9
110	9040	2,0	18,1
120	9400	2,6	24,4
130	-	-	-
140	11200 13700	2,8 2,6	31,4 36,6
150	13600	2,8	38,1

Tab.37

Aufloesung bei unterschiedlicher Stroemung des Loesungsmittels bei 50 °C ----- System: 8. Fraktion - Isoamylacetat				
Stroemung cm/sec	2,22	0,44	0,09	0,02
Aufl.geschw. $\cdot 10^6$ [cm/sec]	1,03	0,90	0,74	0,96

Tab. 38

Fehlerrechnung einer Aufloesungskurve. In der Abb. 13 ist sie als Nr. 2 aufgetragen.

Zeit	Stand der Grenzl.	Stand d.Grenzl. aus d. Auftragung	Fehler d. Einzelmessung	Quadrat des Fehlers
Uhrzeit	skt	skt	v skt	$v^2 \text{ skt}^2$
9.00	17,0	16,83	+0,17	0,0290
9.30	17,3	17,32	-0,02	0,0004
10.00	17,8	17,82	-0,02	0,0004
10.30	18,3	18,32	-0,02	0,0004
11.00	18,8	18,82	-0,02	0,0004
11.30	19,3	19,32	-0,02	0,0004
12.00	19,8	19,82	-0,02	0,0004
12.45	20,5	20,58	-0,08	0,0064
13.00	20,8	20,80	0,00	0,0000
13.45	21,5	21,58	-0,08	0,0064
14.00	22,0	21,81	+0,19	0,0360

$$\sum v = +0,08 \quad \sum v^2 = 0,0802$$

$$\Delta \text{skt} = \pm \sqrt{\frac{v^2}{n(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{0,0802}{110}} = \pm 0,027 \text{ skt (relativer Fehler 0,54 \%}$$

Δskt : Mittlerer Fehler des Mittelwertes

Tab.39

Fehlerrechnung einer Auflöesungskurve. In der Abb.13 ist die Kurve mit Nr. 3 aufgetragen.				
Zeit	Stand d. Grenzl.	Stand d. Grenzl. aus d.Auftragung	Fehler der Einzelmessung	Quadrat des Fehlers
Uhrzeit	skt	skt	v skt	v ² skt ²
11.30	13,3	13,11	+0,19	0,0361
12.00	13,6	13,55	+0,05	0,0025
12.30	13,8	14,00	-0,20	0,0400
14.00	15,4	15,33	+0,07	0,0049
14.30	15,8	15,78	+0,02	0,0004
15.00	16,0	16,22	-0,22	0,0484
15.30	16,6	16,68	-0,08	0,0064
16.00	16,9	17,10	-0,20	0,0400
16.30	18,0	17,55	+0,45	0,2020
			$\sum v = +0,08$	$\sum v^2 = 0,3807$
$skt = \pm \sqrt{\frac{v^2}{n(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{0,3807}{72}} = \pm 0,072$ (Mittlerer Fehler des Mittelwertes)				
Relativer Fehler : $\pm 1,5 \%$				

Tab.40

Ein Beispiel der Fehlerrechnung der an der Mikroskopanordnung gemessenen Auflösungs geschwindigkeit ($\dot{s}$),
System : 10.Fraktion - Isoamylacetat

Temp. C	$\dot{s}$ 10 ⁶ cm/sec	$\bar{s}$ 10 ⁸ cm/sec	v skt	$\sum v^2_{\text{skt}^2}$	$\Delta \dot{s} \cdot 10^8$	$\Delta \dot{s} \%$
30	16,6 17,6 15,3	16,5	+0,1 +1,1 -1,2	2,66	0,66	4
40	58 78	68	-10 +10			
50	263	263				
60	940 980	960	-20 +20			
70	2 870 3 340	3 070	-200 +200			
80	12 300 13 500	12 900	-600 +600			
90	19 200 16 000 15 700 15 300	16 555	+2645 - 555 - 855 -1255	97 · 10 ⁴	900	5,4
100	20 800 19 800	20 300	+500 -500			
110	23 000 18 300 23 600	21 633	+1367 -3333 +1967	17 · 10 ⁶	1600	7,5
120	25 900 31 600 25 600 26 000	27 275	-1375 +4325 -1675 -1275	25 · 10 ⁶	1440	5,3
130	30 600 39 000 35 200	34 900	-4300 +4100 + 300	35 · 10 ⁶	2430	7,0

Tab.41

Ein Beispiel der Fehlerrechnung der am Differential-Refraktometer gemessenen Aufloesungsgeschwindigkeit (δ),
System : 11.Fraktion - Isoamylacetat (Aus Tabelle 19)

Temp. °C	$\delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\bar{\delta} \cdot 10^8$ cm/sec	v skt cm/sec	$v^2 \text{ skt}^2$ (cm/sec) ²	$\Delta \delta \cdot 10^8$ cm/sec	$\Delta \delta$ %
30	450 480 260	396,7	+ 53,3 + 83,3 -136,7	28360	68,5	17
40	1 620 1 030	1 325	+295 -295			
50	3 440	3 440				
60	6 330 6 000 5 500	5 943	+387 + 57 -443	349250	242	4
70	13 000	13 000				
80	13 700 16 000	14 850	-1150 +1150			
90	17 900	17 900				
100	19 000 22 000	20 500	-1500 +1500			
110	24 900	24 900				
120	38 400 33 100 29 100	33 533	+4867 - 433 -4433	43490000	2680	8
130	46 500	46 500				

Tab.42

Oberflächenvergrößerung während der Auflösung					
Fr. - LM	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1 - AM	-	-	1,0	-	0,5 ¹
2 - AM	-	-	2,9	-	0,3
3 - AM	-	-	2,5	-	0,6
4 - AM	-	13,2	2,2	1,7	1,0
5 - AM	-	-	7,7	4,7	1,3
6 - AM	-	-	4,1	-	1,4
7 - AM	-	3,0	-	2,2	1,6
8 - AM	2,7	2,5	2,4	1,5	1,0
9 - AM	2,1	-	2,0	1,2	1,1
10 - AM	3,2	4,5	3,3	1,6	1,3
11 - AM	2,5	2,5	1,8	0,9	1,1
12 - AM	3,7	1,2	1,1	1,0	0,9
13 - AM	1,7	1,0	1,0	-	-
6 - PR	25,0	2,3	2,5	1,9	1,4
6 - AE	3,0	2,8	1,3	1,3	1,2
6 - ME	1,8	1,5	1,0	-	-

¹⁾ Die Zahlen unter 1 resultieren aus den unterschiedlichen Strömungsverhältnissen in beiden Messanordnungen.

Tab. 43

Makromolekülknäuel-Durchmesser ($\sqrt{h^2}$) und Makromolekül- anzahl in der Quellschicht bei verschiedenen Temperaturen.			
System: PMMA-Isoamylacetat, $M_p=148000$			
Temp. °C	$\sqrt{h^2}$ [Å]	$\delta \cdot 10^{-5}$ [Å]	$\delta / \sqrt{h^2}$
80	280	19	6 800
90	287	25	8 700
100	294	36	12 200
110	300	42	14 000
120	306	58	18 900
130	312	60	19 200

Tab. 44

Aktivierungsenergie der Diffusion (E_D), scheinbare Aktivie- rungsenergie der Auflösungsgeschwindigkeit unterhalb (E_{s1}) und oberhalb (E_{s2}) der Geltemperatur, sowie der Temperatur- faktor der Quellschicht (A_δ).						
Fr. - LM	E_{s1}		E_{s2}		E_D	A_δ
	Mikros.	D.R.	Mikros.	D.R.		
1 - AM	26,5	16,2	8,2	5,3	8,3	-
2 - AM	38,3	12,5	6,6	5,4	9,2	500
3 - AM	36,0	19,5	7,6	5,7	9,2	1200
4 - AM	34,4	20,3	5,3	6,6	9,7	1500
5 - AM	35,6	20,0	3,8	5,5	9,2	2300
6 - AM	32,8	22,7	4,3	6,6	10,1	2500
7 - AM	30,0	23,0	4,7	6,4	9,0	2100
8 - AM	31,2	23,8	4,2	5,1	9,2	2300
9 - AM	29,0	24,0	5,4	5,9	11,0	2500
10 - AM	28,4	19,1	4,9	3,4	11,2	2600
11 - AM	26,6	23,4	5,9	5,3	9,0	-
12 - AM	24,3	15,6	5,7	5,8	8,1	-
13 - AM	-	-	4,5	3,1	-	-
6 - ME	22,4	20,5	-	-	-	-
6 - AE	25,2	17,2	-	-	-	-
6 - PR	30,2	22,0	-	-	-	-
6 - BD	26,4	-	4,7	-	7,2	1800
6 - A	21,6	-	-	-	-	-
6 - MA	22,0	-	-	-	-	-
6 - DA	22,7	-	-	-	-	-
6 - MB	28,4	-	2,8	-	-	-
6 - CH	28,9	-	5,2	-	7,5	1500
6 - DM	-	-	6,3	-	-	-
6 - CF	17,1	-	-	-	-	-
6 - TC	35,8	-	-	-	-	-
6 - DC	15,0	-	-	-	-	-
6 - PC	29,8	-	3,5	-	7,0	2100

Tab. 42

Konstanten A, k und $k' = \frac{\bar{D}}{k}$ der Gleichungen

$$\delta = k(M_P)^A \quad \text{und} \quad \delta = \frac{\bar{D}}{k}(M_P)^{-A}$$

Meß- anord.	Temp. °C	A	k 10 ⁶	k' = $\bar{D}/k$
Mikrosk.	30	2,8	-	17,5 10 ⁴ - 1,0 10 ⁻⁶
	50	2,3 - 0,13	-	1,7 10 ⁴ - 1,3 10 ⁻⁶
	90	0,69	9,3	0,12
	100	0,70	9,7	-
	110	0,71	9,6	-
	120	0,68	14,0	-
	130	0,71	12,0	0,28
D.R.	30	2,5 - 0,37	-	20 10 ³ - 5 10 ⁻⁵
	50	2,1 - 0,37	-	4 10 ³ - 8,3 10 ⁻⁵
	90	0,72	-	0,11
	130	0,71	-	0,23

Tab. 46

Makromolekülknäuel-Durchmesser ($\sqrt{h^2}$) und Makromolekülanzahl in der Quellschicht von PMMA mit verschiedenen Molekulargewichten in Isoamylacetat

M _P	$\sqrt{h^2}$ (Å)	$\delta/\sqrt{h^2}$ t=90°C	$\delta/\sqrt{h^2}$ t=100
3 150 000	1 100	9 800	15 600
2 223 000	925	16 200	16 900
1 055 000	646	13 600	17 600
626 000	490	17 100	16 500
284 000	331	13 300	16 000
148 000	239	10 500	15 000
82 400	178	9 600	11 800
39 600	123	8 200	9 800
21 800	92	8 700	12 000
14 700	75	8 000	9 400
7 400	53	18 900	17 000
5 520	46	21 700	19 600
1 530	24	90 200	-

Tab.47

Geltemperatur (°C)				
Fr. - LM	direkt gemessen	aus der Auftragung $\log \xi$ gegen 1/T ermittelt		
		D.R.	Mikrosk.	Mikrosk. 1)
1 - AM	52	69	68	-
2 - AM	60	69	70	-
3 - AM	65	70	72	-
4 - AM	65	71	78	-
5 - AM	70	73	80	-
6 - AM	75	72	83	91
7 - AM	78	80	85	-
8 - AM	75	84	83	-
9 - AM	75	82	82	-
10 - AM	-	80	80	-
11 - AM	-	69	66	-
12 - AM	-	65	62	-
13 - AM	25	-	-	-

6 - ME	45	42	48	-
6 - AE	55	58	55	-
6 - PR	61	65	65	-
6 - BU	71 2)	-	-	-
6 - BD	65	-	67	75
6 - A	50	-	-	-
6 - MA	58	-	-	-
6 - DA	65	-	62	-
6 - MB	75	-	80	-
6 - CH	75	-	80	-
6 - DM	23	-	-	-
6 - CF	38	-	36	-
6 - TC	67	-	-	-
6 - DC	50	-	53	-
6 - PC	80	-	80	-

1) Geltemperatur wurde bei einer höheren Strömung des Lösungsmittels gemessen.

2) Geltemperatur aus einer früheren Studie übernommen²⁴.

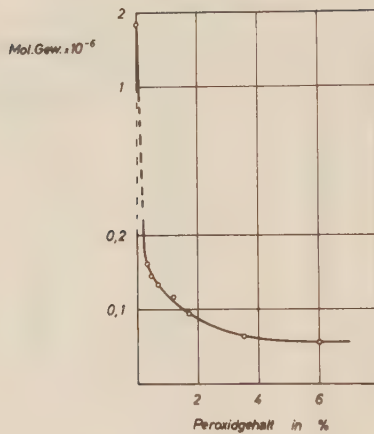


Abb.1 Mittleres Molekulargewicht des PMMA in Abhängigkeit vom Peroxidgehalt des Monomeren. $t=150^{\circ}\text{C}$

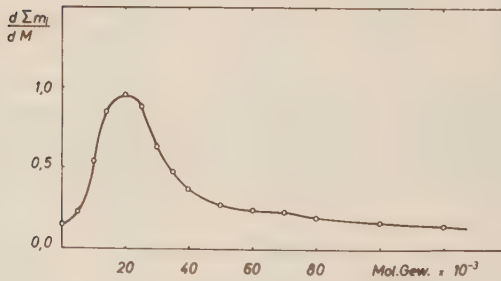


Abb.3 Differentielle Massenverteilungskurve des Ausgangspolymerisats

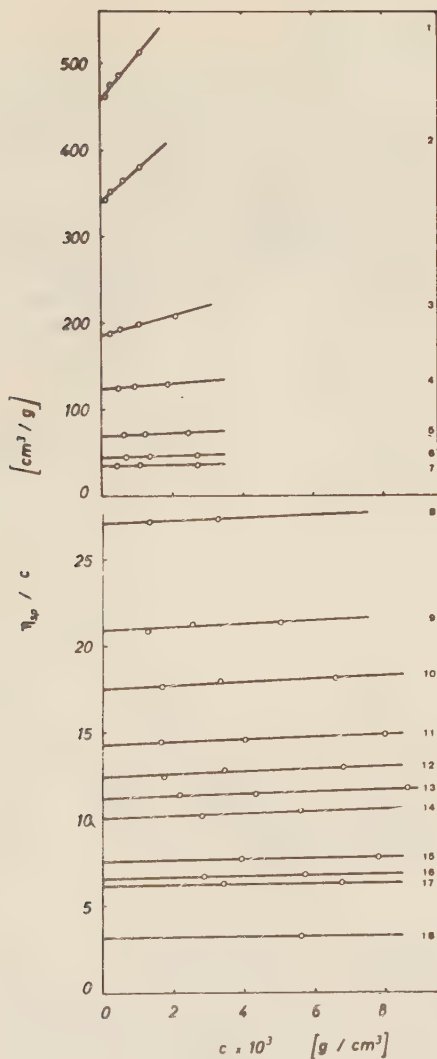


Abb.2 Abhängigkeit der Viskositätszahl (η_{sp}/c) von der Konzentration (c) für die verschiedenen Fraktionen. (Benzol-PMMA ; $t=20^\circ\text{C}$)

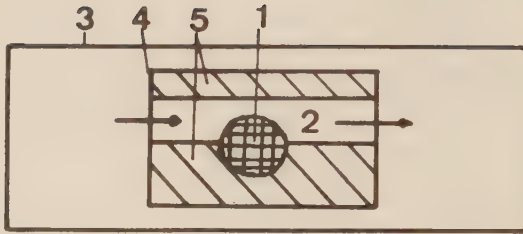


Abb.4 Schematische Darstellung der Auflösungsprobe
1) Polymerprobe 3) Unterer Objektträger
2) Kanal für die Strömung 4) Oberer Objektträger
des Lösungsmittels (Pfeile) 5) Einbettungsmittel

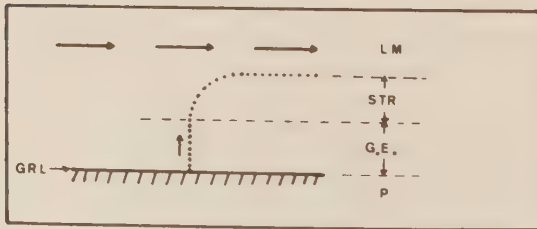
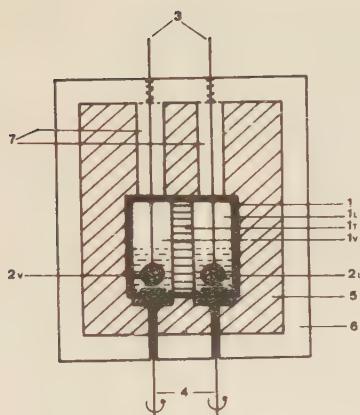


Abb.5 Schematische Darstellung der Bewegung der Makromoleküle in der Quellschicht (Punktlinie und senkrechter Pfeil). Horizontale Pfeile zeigen die Strömungsrichtung des Lösungsmittels. (P: Polymeres; GRL:Grenzlinie; G.E.:gummielastische Schicht; STR:Strömungsschicht; LM:Lösungsmittel)

Abb. 6.
Auflösungsvorrichtung



- 1) Küvette
- 1L) Zelle für die Auflösung
- 1V) Vergleichszelle
- 1T) Trennwand
- 2L) Polymerprobe
- 2V) Blindprobe
- 3) Probenhalter
- 4) Rührer
- 5) Thermostat
- 6) Isolation
- 7) Raum zur Temperierung der Proben

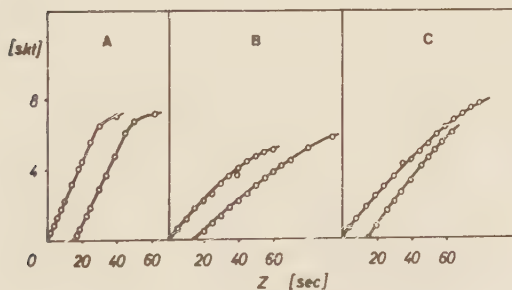
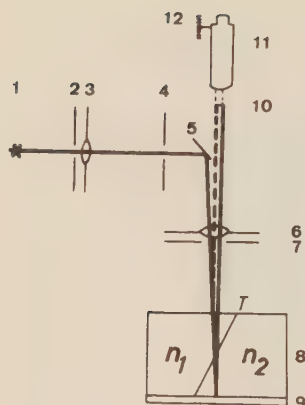


Abb. 7. Prüfung verschiedener Stellungen der aufzulösenden Probe während der Auflösung. Es ist aufgetragen der Ausschlag des Differential-Refraktometers (skt) gegen die Zeit. Die Probenoberfläche ist bei A senkrecht, B schräg und C waagrecht.

Abb.8

Strahlengang des Differential-
Refraktometers



- 1) Lichtquelle
 - 2) Blende
 - 3) Kondensor
 - 4) Spalt
 - 5) Spiegel
 - 6) Linse
 - 7) Blende
 - 8) Küvette
 - 9) Verspiegelte Küvettenwand
 - 10) Abbildung des Spaltes(4)
 - 11) Mikroskop
 - 12) Okularschaubemikrometer
- T) Trennwand der Küvette
 n_1 und n_2 sind die Brechungsindizes der Zellenmedien

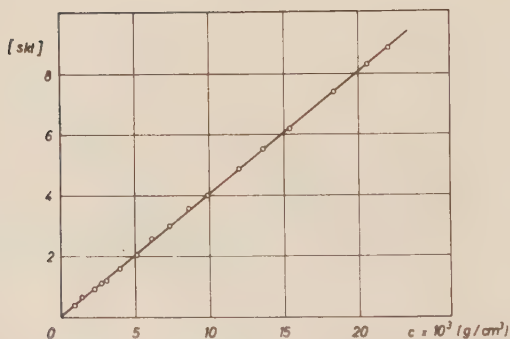


Abb.9 Verschiebung (skt) der Abbildung des Spaltes in Abhängigkeit von der Konzentration des PMMA in Isoamylacetat. $t=23^\circ\text{C}$

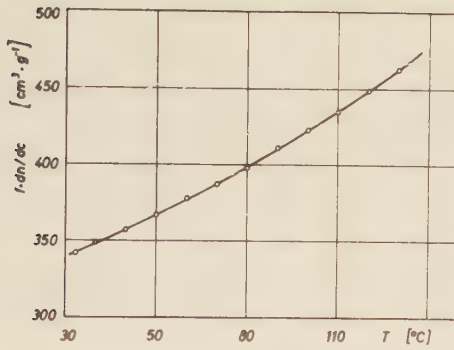


Abb.10 Änderung des Quotienten $d(\sigma_{kt})/dc$ mit der Temperatur. $d(\sigma_{kt})/dc = f \cdot dn/dc$

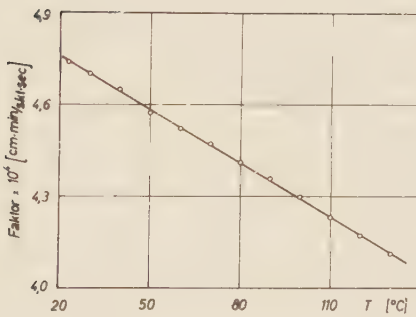
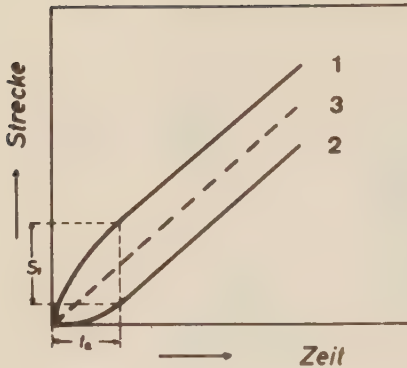


Abb.11 Abhängigkeit des Eichfaktors von der Temperatur.
(System: PMMA-Isoamylacetat)

Abb.12

Auflösungskurven (Strecke gegen die Zeit)



- 1) Übergang des Polymeren in die Quellschicht (Mikroskopmessungen).
 - 2) Übergang des Polymeren von der Quellschicht in das Lösungsmittel (Messungen mit dem Differential-Refraktometer).
 - 3) Auflösung ohne Quellschicht
- t_q) Quellzeit
 s_1) Entspricht dem Polymergehalt in der Quellschicht.

Abb.13

Auflösungskurven (Strecke pro Zeit) bei 30 °C gemessen mit der Mikroskopanordnung. 1, 2, und 3 sind die einzelnen Messungen. (10. Fraktion - Isoamylacetat)

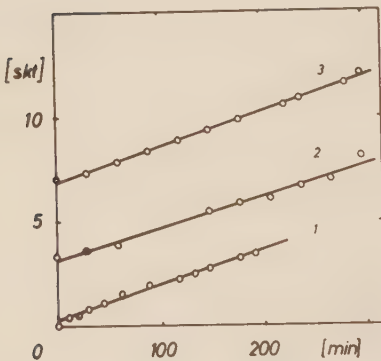
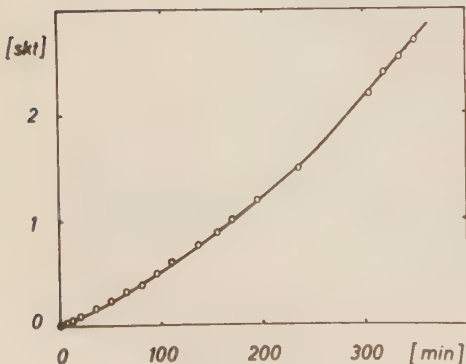


Abb.14

Auflösungskurve (Strecke pro Zeit) gemessen mit dem Differential-Refraktometer bei 20 °C. (11. Fraktion - Isoamylacetat)



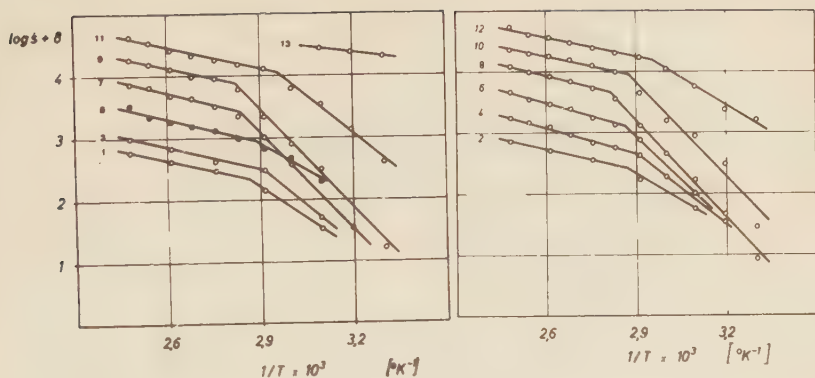


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit (s) aus den Messungen am Differential-Refraktometer. s wurde in cm/sec gemessen. Die Zahlen 1 - 13 bedeuten die Fraktionen - nummer des Polymeren. Das Lösungsmittel ist α -Amylacetat.

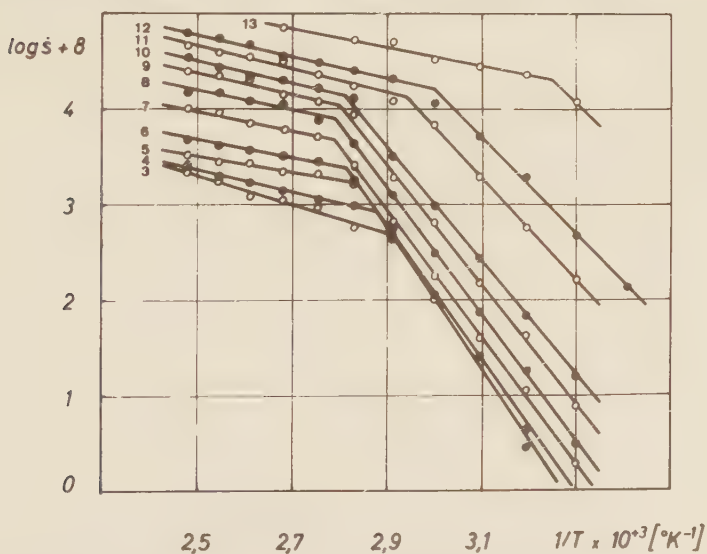


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit aus den Messungen mit der Mikroskopianordnung. (Daten genau wie Abb. 15.) Die Fraktionen 1 und 2 wurden nicht aufgetragen. (Tab. 9 - 21).

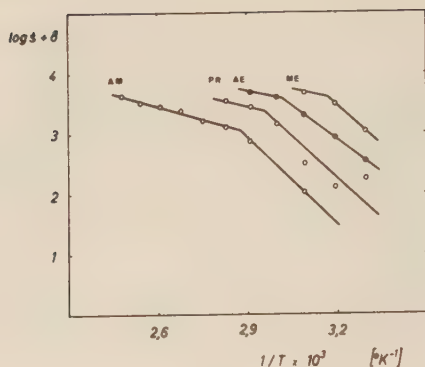


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der Auflösungs-
geschwindigkeit von PMMA (6.Fr.) in verschiedenen
Essigsäureestern gemessen mit dem D.R. (s in cm/sec).

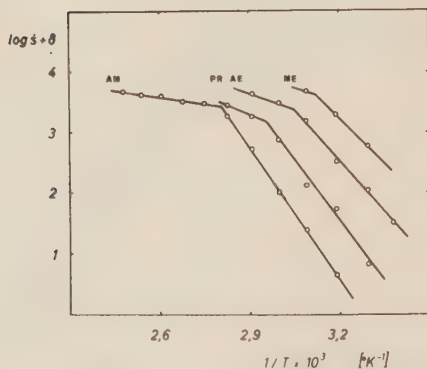


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Auflösungs-
geschwindigkeit von PMMA (6.Fr.) in verschiedenen
Essigsäureestern gemessen mit der Mikroskop-
anordnung (s in cm/sec).

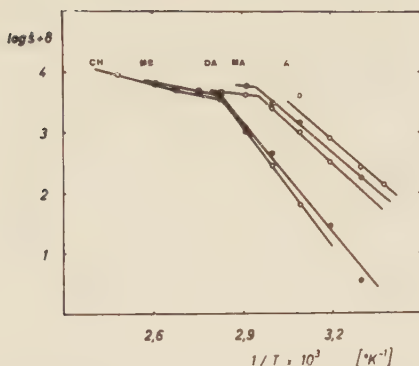


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit der Auflösungs-
geschwindigkeit von PMMA (6.Fr.) in verschiedenen
Ketonen gemessen mit der Mikroskopanordnung in cm/sec.

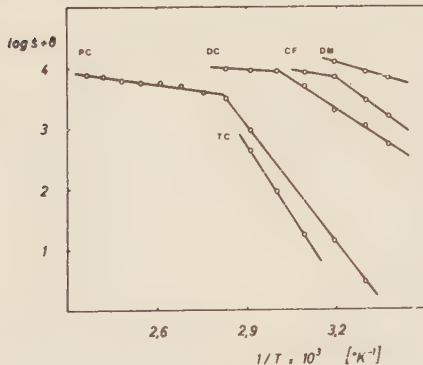


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit der Auflösungs-
geschwindigkeit von PMMA (6.Fr.) in verschiedenen
chlorierten Paraffinen gemessen mit der Mikro-
skopanordnung in cm/sec .

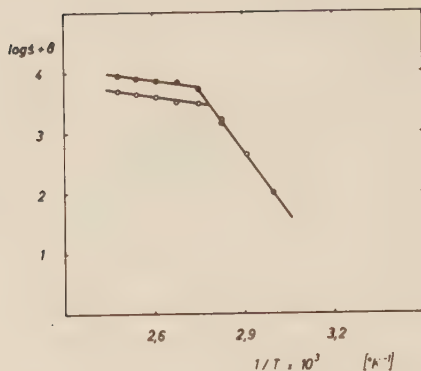


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von PMMA (6.Fr.) in iAmylacetat bei zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Lösungsmittels gemessen mit der Mikroskopanordnung in cm/sec .

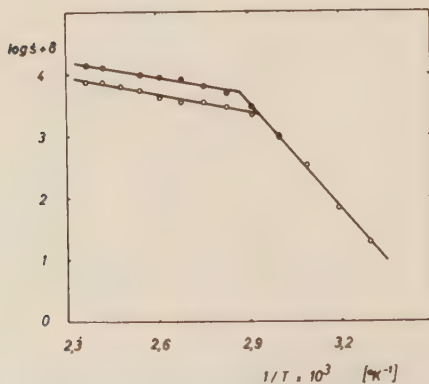


Abb. 22. Genau wie Abb.21. mit dem Unterschied des Lösungsmittels. Hier ist es Bernsteinsäuredimethylester.

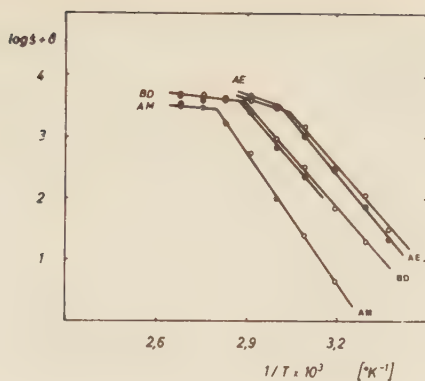


Abb. 23 Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von getemperten (●) und nicht getemperten (○) PMMA-Produkten der 6. Fraktion.

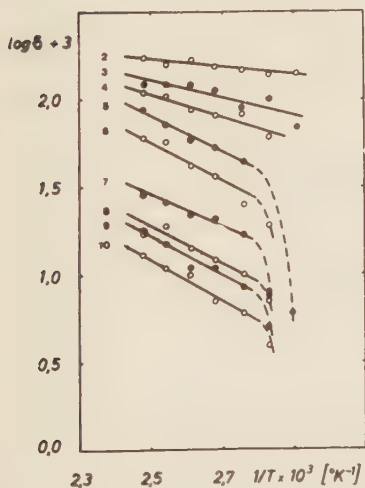


Abb. 24 Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke bei der Auflösung der Fraktionen 2-10 in Isoamylacetat (δ in cm).

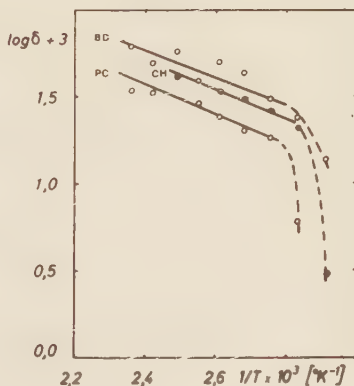


Abb. 25 Temperaturabhängigkeit der Quellschichtdicke bei der Auflösung der 6. Fraktion in verschiedenen Lösungsmitteln.

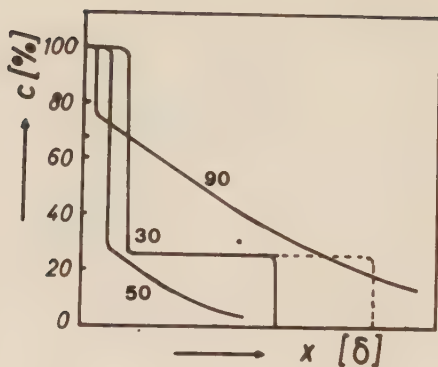


Abb.26 Schematischer Verlauf der Konzentration in der Grenzschicht bei nichtstationärer Auflösung des PMMA(2.Fr.) in Isoamylacetat bei den Temperaturen 30, 50 und 90 °C .

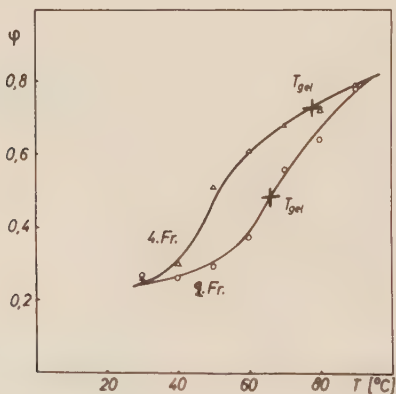


Abb.27 Grenzkonzentration ϕ_2 in der Grenzschicht in Abhängigkeit von der Temperatur bei nichtstationärer Auflösung in Isoamylacetat(+ bedeutet Geltemperatur).

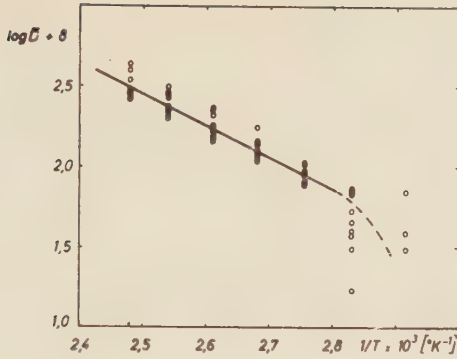


Abb.28 Temperaturabhängigkeit des mittleren gemeinsamen Diffusionskoeffizienten bei der Auflösung der Fraktionen 1-10 in Isoamylacetat ($\bar{D}$ in cm^2/sec).

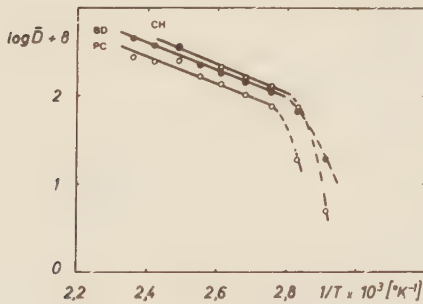


Abb.29 Temperaturabhängigkeit des mittleren gemeinsamen Diffusionskoeffizienten bei der Auflösung der 6.Fraktion in verschiedenen Lösungsmitteln ($\bar{D}$ in cm^2/sec).

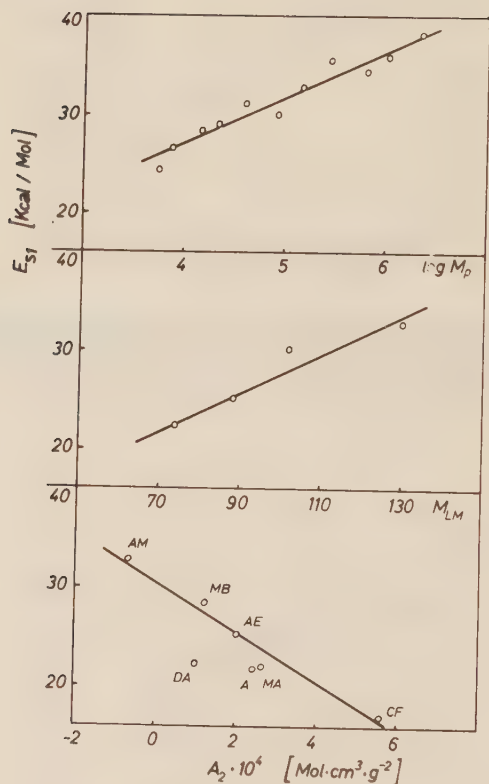


Abb.30 Scheinbare Aktivierungsenergie (E_{sl}) unterhalb der Geltemperatur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren ($\log M_p$)(oben), vom Molekulargewicht des Lösungsmittels in der Essigsäureesterreihe (M_{LM}) (mitte) und vom 2.osm.Virialkoeffizienten (A_2)(unten).

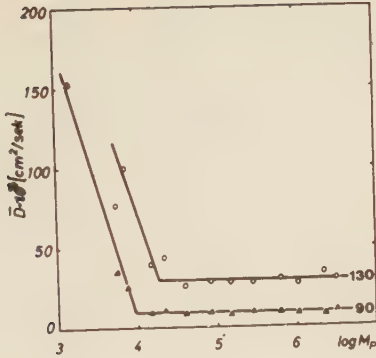


Abb. 31 mittlerer gemeinsamer Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren bei 90 und 130 °C (PMMA-Isoamylacetat).

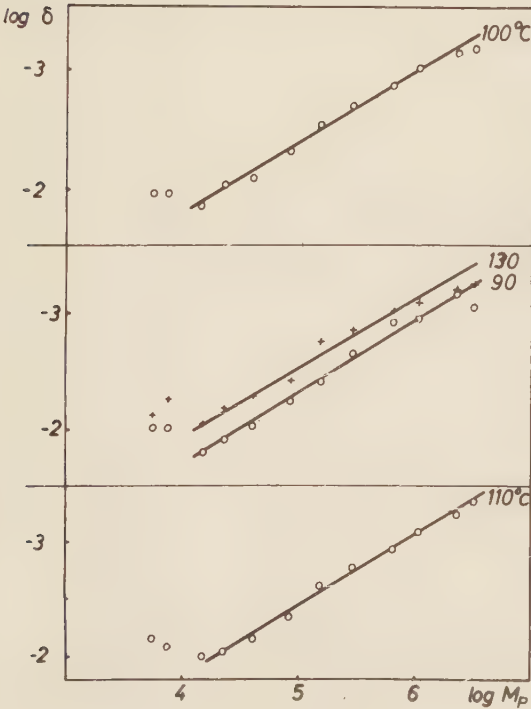


Abb. 32 Doppellogarithmische Auftragung der Quellschichtdicke gegen das Molekulargewicht des Polymeren bei verschiedenen Temperaturen.

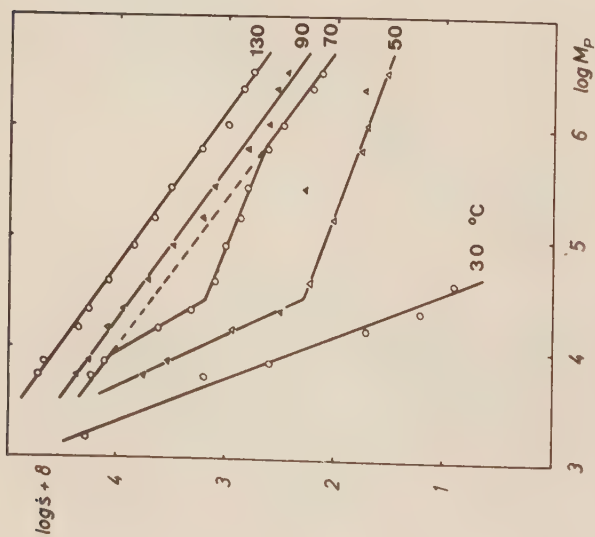


Abb. 33. Auflösungsgeschwindigkeit (ζ in cm/sec) des PMMA in Isoamylacetat bei den Temperaturen 30, 50, 90 und 130 °C in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren. (Messungen am Differential-Refraktometer).

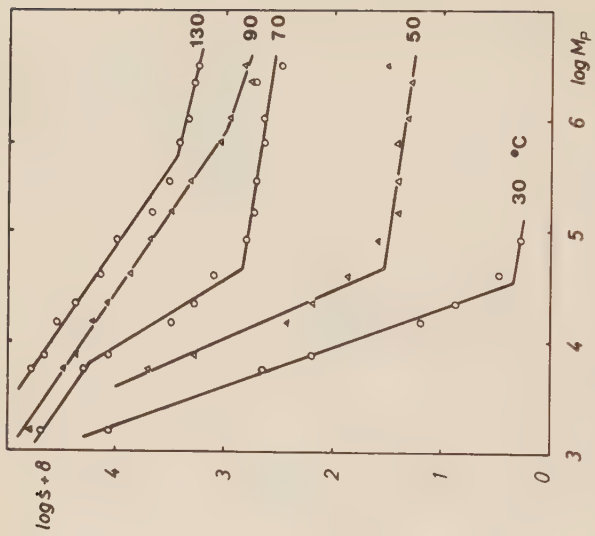


Abb. 34. Genau wie Abb. 33 mit dem Unterschied, daß die Messungen mit der Mikroskopanordnung durchgeführt wurden.

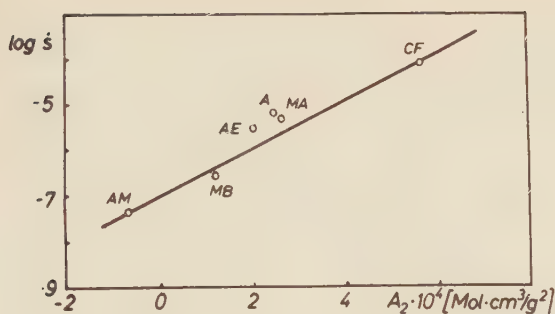


Abb. 35 Auflösungsge-
schwindigkeit des PMMA
(6.Fr.) bei 40 °C, wobei
40 °C kleiner als die
Geltemperatur ist, gegen
den 2. osm. Virialkoeffi-
zienten bei 25 °C.

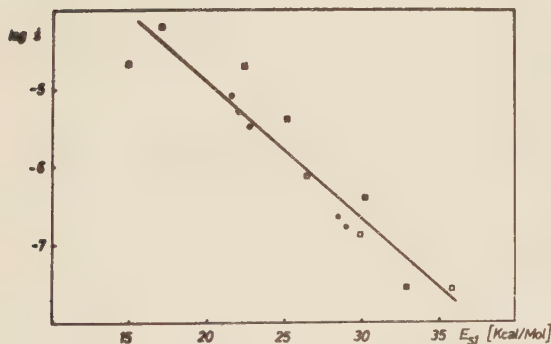


Abb. 36 Halblogarith-
mische Auftragung der
Auflösungsge-
schwindigkeit bei 40 °C gegen
die scheinbare Aktivie-
rungsenergie unterhalb
der Geltemperatur (Poly-
mer: 6.Fr.; (○) Ketone;
(■) Ester; (▲) chlorier-
te Paraffine).

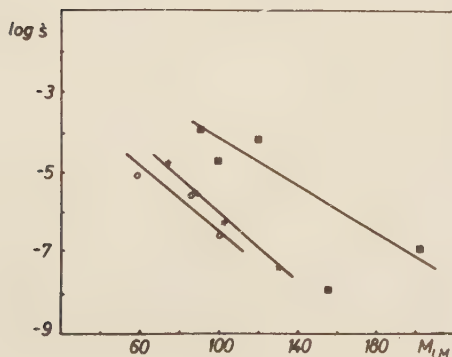


Abb. 37 Auflösungsge-
schwindigkeit (genau wie
Abb. 35) gegen das Mole-
kulargewicht des Lö-
sungsmittels. ((○) Ketone,
(▲) Essigsäureester, (■)
chlorierte Paraffine).

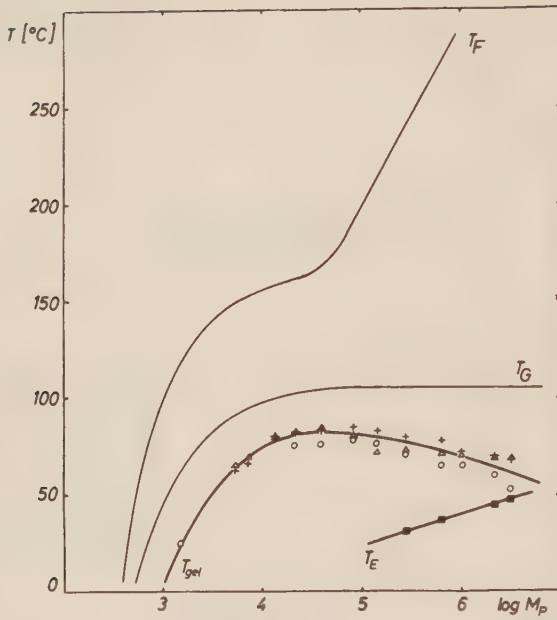


Abb.38 Zustandsdiagramm des PMMA bzw. des PMMA-Isoamylacetats. T_F : Fließtemperatur; T_G : Glastemperatur; T_E : Entmischungstemperatur; T_{gel} : Geltemperatur. Die Geltemperaturen wurden direkt gemessen (o) und aus Auflösungsmessungen mit der Mikroskopanordnung (Δ), sowie mit dem Differential-Refraktometer (+) bestimmt.

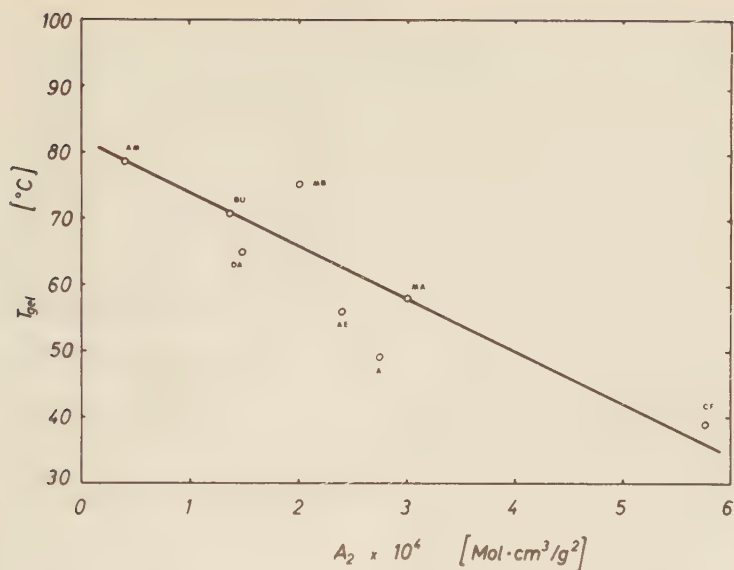


Abb.39 Geltemperatur der 6.Fr. gegen den 2.osm.Virialkoeffizienten bei der jeweiligen Geltemperatur.

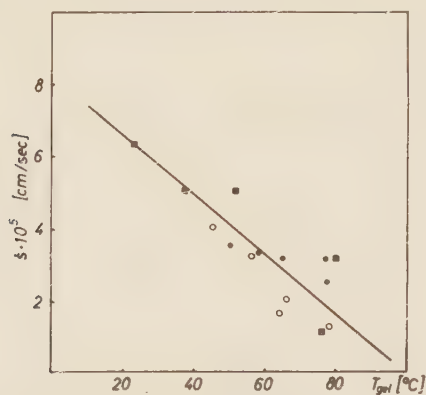


Abb.40 Auflösungsgeschwindigkeit bei der Geltemperatur aufgetragen gegen die Geltemperatur. System: PMMA(6.Fr.)-verschiedene Lösungsmittel. (●) Ketone; (○) Ester; (■) chlorierte Paraffine.

- 1) Hellfritz, H.
Makrom.Chem.7,191 (1951)
- 2) Schulz, G.V., K.V.Günner, H.Gerrens
Z.phys.Chem.4,4760 (1952)
- 3) Gatowskaja, T.W., W.A.Kargin, A.A.Tager
J.phys.Chem.(russ)29,883 (1955), Ref.chem.Z.(1957)S.6766
- 4) Prigogine, I.
The molecular theorie of solution, N.Holland, Publ.Com.(1957)
- 5) Noyes, A.A., W.R.Whitney
Z.phys.Chem.23,689 (1897)
- 6) Nernst, W.
Z.phys.Chem.47,52(1904)
- 7) Brunner, E.
Z.phys.Chem.47,56(1904)
- 8) Klein, A.
Z.anorg.allg.Chem.137,56(1924)
- 9) King, C.V.
J.Am.chem.Soc.57,828(1935)
- 10) Damköhler, G.
Der Chemieingenieur III/1,359(1957), Leverkusen
- 11) Delmonte, J.
Ind.Eng.Chem.34,764(1942)
- 12) Taube, H., J.L.Hoard
O.R.S.D. Report Nr. 5759 (6.11.1945)
- 13) De Haan
Diss., Cornell Univ.Ithaca, N.Y.(1949)
- 14) Corbiere, J., P.Terra, R.Paris
J.Polymer Sci.3,101(1952)
- 15) Ryšavý, D.
Kunststoffe 47,683(1957)
- 16) Ueberreiter, K., F.Asmussen
J.Polymer Sci.23,75(1957)
- 17) Ueberreiter, K., F.Asmussen
Z.Makrom.Chem.44-46,324(1961)
- 18) Ueberreiter, K., F.Asmussen
J.Polymer Sci.57,187(1962)

- 19) Asmussen, F., Ueberreiter, K.
J. Polymer Sci. 57, 199 (1962)
- 20) Asmussen, F., K. Ueberreiter
Koll. Z., Z. Polymere 185, 1 (1962)
- 21) Asmussen, F., K. Ueberreiter
Makrom. Chem. 52, 164 (1962)
- 22) Asmussen, F., K. Ueberreiter
Koll. Z., Z. Polymere 223, 6 (1968)
- 23) Ueberreiter, K., P. Kirchner
Makrom. Chem. 87, 32 (1965)
- 24) Raptis, G.
Diplomarbeit, F.U. Berlin (1965)
- 25) Ueberreiter, K.
Diffusion in Polymeres, Akademie Press, London and N.Y. (1968) S. 220
- 26) Fick, A.
Pogg. Ann. phys. Chem. 24, 59 (1855)
- 27) Beyer, H.
Lehrbuch der org. Chem., Leipzig, Hirzel Verlag (1961) S. 51
- 28) Rauch-Puntigam, H., T. Völker
Acryl- und Methacrylverbindungen, Berlin, Springer-Verlag, (1967)
- 29) Hamann, K.
Angew. Chem. 63, 231 (1951)
- 30) Schulz, G. V.
Z. Elektrochemie 47, 265 (1941)
- 31) Kuchler, L.
Polymerisationskinetik, Berlin, Springer-Verlag (1951)
- 32) Walling, C., E. R. Brings
J. Am. chem. Soc. 68, 1141 (1946)
- 33) Strain, D. E.
Ind. Eng. Chem. 30/I, 345 (1938)
- 34) Basu, S., J. N. Sen, S. R. Palit
Proc. Royal Soc. London, 202A, 485 (1950)
- 35) Strubell, W.
Plaste und Kautschuk 6, 322 (1959)
- 36) Patat, F.
Angew. Chem. 65, 175 (1953)
- 37) Schulz, G. V., F. Blaschke
Z. phys. Chem. B50, 305 (1941)
- 38) Murawski, J., J. S. Roberts, M. Schwarc
J. chem. Phys. 19, 698 (1951)

- 39) Lossing, F., A.W. Tickner
J. chem. Phys. 20, 907 (1952)
- 40) Ferratis, E.
Materie Plastique 30, 329 (1964)
- 41) Volman, D.H., W.M. Graven
J. Am. chem. Soc. 75, 3111 (1953)
- 42) Raley, J.H., F.F. Rust, W.E. Vaughan
J. Am. chem. Soc. 70, 88 (1948)
- 43) Dorfman, D.M., Z.W. Salsburg
J. Am. chem. Soc. 73, 255 (1951)
- 44) Schulz, G.V., A. Dinglinger
Z. phys. Chem. B43, 47 (1939)
- 45) Schulz, G.V.
Z. phys. Chem. B.46, 137 (1940)
- 46) Flory, P.J.
Principies of Polymer Chemistry, Ithaca, N.Y. (1953)
- 47) Huggins, M.L.
Physical Chemistry of High Polymers, N.Y. (1958)
- 48) Beresniewicz, A.
J. Polymer Sci. 35, 321 (1959)
- 49) Fuchs, O.
Makrom. Chem. 5, 245 (1950); 7, 259 (1951)
- 50) Hahn, W., W. Müller, R.V. Webber
Makrom. Chem. 21, 131 (1956)
- 51) Magat, M.
J. Chem. Phys. 46, 344 (1949)
- 52) Umstätter, H.
Makrom. Chem. 12, 94 (1956)
- 53) Umstätter, H.
Koll. Z. 145, 102 (1956)
- 54) Craubner, H.
Makrom. Chem. 93, 24 (1966)
- 55) Schulz, G.V., F. Blaschke
Z. prakt. Chem. B15, 130 (1941)
- 56) Marx, M., G.V. Schulz
Makrom. Chem. 31, 140 (1959)
- 57) Imrahim, F.W.
J. Polymer Sci. A3, 469 (1965)
- 58) Huggins, M.L.
J. Am. chem. Soc. 64, 2616 (1942)

- 59) Huggins, M.L.
Ind.Eng.Chem.35, 980(1943)
- 60) Chinai, S.N.
Ind.Eng.Chem.49, 303(1957)
- 61) Mark, H.
Der feste Körper, Leipzig, (1930)
- 62) Houwink, R.
J.prakt.Chem.157, 15(1940)
- 63) Meyerhoff, G.
Fortschritte der Hochpolymerforschung 3, 59(1961)
- 64) Meyerhoff, G.
Makrom.Chem.12, 45(1954)
- 65) Stockmeyer, W.H., M.Fixman
J.Polymer Sci. C1, 137(1963)
- 66) Meyerhoff, G., G.V.Schulz
Makrom.Chem.7, 294(1951)
- 67) Schulz, G.V., A.Dinglinger
J.prakt.Chem.N.F.158, 136(1941)
- 68) Schulz, G.V., G.Meyerhoff
Z.Elektrochem.56, 904(1952)
- 69) Schneiderhorn, H.
Einführung i.d. Krystallographie, Freiburg, Alber-Verlag(1949)S.268
- 70) Hartley, G.S.
Trans.Faraday Soc.45, 820(1949)
- 71) Hartley, G.S.
Trans.Faraday Soc.42/II, 6(1946)
- 72) Höfert, H.J.
Ullmann Encyclop.Tech.Chem.2/1, 480(1961)
- 73) Hallwachs, W.
Ann.Phys. und Chem.N.F.50, 577(1893)
- 74) Rau, D., W.E.Roseweare
Ind.Eng.Chem., anal, ed.8, 72(1936)
- 75) Dutton, H.J.
J.phys.Chem.48, 179(1944)
- 76) Brice, B.A., R.Speiser
J.Opt.Soc.Am.36, 363(1946)
- 77) Brice, B.H., M.Halwér
J.Opt.Soc.Am.41, 1033(1951)
- 78) Kegeles, G.
J.Am.chem.Soc.69, 1302(1947)

- 79) Lamm, O.
Z. phys. Chem. A138, 313 (1928)
- 80) Tiselius, A.
Trans. Faraday Soc. 33, 524 (1937)
- 81) Claesson, S. T.
Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. 15A, Nr. 9 (1942)
- 82) Svensson, A.
Arkiv. Kemi. 15B, Nr. 19 (1942)
- 83) Zaukelies, D., A. A. Frost
Anal. Chem. 21, 743 (1949)
- 84) Jones, H. E., L. E. Ashman, E. E. Stahly
Anal. Chem. 21, 1470 (1949)
- 85) Thomas, G. R., C. T. O'Konski, C. D. Hurd
Anal. Chem. 22, 1221 (1950)
- 86) Kegeles, G., H. A. Sober
Anal. Chem. 24, 654 (1952)
- 87) Miller, E. C., F. W. Crawford, B. J. Simmons
Anal. Chem. 24, 1087 (1952)
- 88) Bodmann, O.
Chem. Ing. Techn. 29, 468 (1957)
- 89) Kline
High Polymer XII, 347 (1962)
- 90) Svensson, H.
Anal. Chem. 25, 913 (1953); J. Opt. Soc. Am. 44, 140 (1954)
- 91) Huglin, M. B.
J. Applied Polymer Sci. 2, 3963 (1963)
- 92) Kolinsky, F., Verf. Kroniek, 32, 74 (1959); Schildknecht, C. E.
Vinyl and Related Polymers, N. Y. (1959) S. 217
- 93) Stuart, H. A.
Angew. Chem. 79, 877 (1967)
- 94) Frank, W.
Diss. Mainz (1966)
- 95) Bueche, F.
Physical Properties of Polymeres, N. Y., London, Intersci.
Publishers (1962) S. 62; 67; 89
- 96) Bueche, F.
J. chem. Phys. 20, 1959 (1952)
- 97) Meares, P.
J. Am. chem. Soc. 76, 3415 (1954); Trans. Faraday Soc. 53, 101 (1957)

- 98) Hartley, G.S., J. Crank
Trans. Faraday Soc. 45, 801 (1949)
- 99) Schulz, G.V., H. Gerrens
Z. phys. Chem. N.F. 7, 182 (1956)
- 100) Rehage, G., J. Fuhrmann
Z. phys. Chem. N.F. 56, 233 (1967)
Frisch, H.L., J. chem. Phys. 41, 3679 (1964)
Frisch, H.L., In "non-Equilibrium Thermodynamics, Variational
Techniques and Stability", University of Chicago (1966) S. 277
- 101) Kirste, R., G.V. Schulz
Z. phys. Chem. N.F. 27, 301 (1961); 30, 171 (1961)
- 102) Debye, P., A.M. Bueche
J. chem. Phys. 14, 636 (1949); 16, 573 (1948)
- 103) Kirkwood, J.G., Riseman
J. chem. Phys. 16, 565 (1948)
- 104) Brandrup, J., E.H. Immergut
Polymer Handbook, Intersci. Publishers (1966)
- 105) Cantow, H.J., G.V. Schulz; Z. phys. Chem. N.F. 2, 117 (1954)
Cantow, H.J., O. Bodmann; Z. phys. Chem. N.F. 3, 65 (1955)
Schulz, G.V., H. Doll; Z. Elektrochem. 56, 248 (1952)
Schulz, G.V., G. Meyerhoff; Z. Elektrochem. 56, 545 (1952)
Schulz, G.V., H. Craubner; J. Polymer Sci. 28, 462 (1958)
Rosi, C., E. Bianchi, E. Pedomonte; Makrom. Chem. 89, 95 (1965)
- 106) Alfrey, T., A.I. Goldberg, A. Price; J. Colloid Sci. 5, 251 (1950)
Bristow, G.M., R.S. Watson; Trans. Faraday Soc. 54, 1742 (1958)
Burrell, H.; Interchem. Reviews 14/3, 31 (1955)
Mangaraj, D.; Makrom. Chem. 65, 29 (1963)
Mangaraj, D., S. Patra, S. Rashid; Makrom. Chem. 65, 39 (1963)
Mangaraj, D., S. Patra, P.C. Roy; Makrom. Chem. 81, 173 (1964)
- 107) Ueberreiter, K., H.J. Orthmann
Kunststoffe 48, 525 (1958)

Diese Arbeit wurde im Fritz-Faber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter durchgeführt.

Für die großzügige Förderung der Arbeit danke ich Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter herzlich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. F. Asmussen für sein starkes Interesse und für die wertvollen Anregungen sowie die zahlreichen und fruchtbaren Diskussionen.

Lebenslauf

Am 7.2.1938 wurde ich, Georges Raptis, als Sohn der Wirginia Raptis, geborenen Lagutatzis, und des Landwirtes Grigorios Raptis in Mithimna auf Lesbos (Griechenland) geboren.

In Mithimna besuchte ich von 1946 bis 1950 die Volksschule. Danach begann ich eine Schreinerlehre in Athen mit gleichzeitigem Besuch des privaten Abendgymnasiums in Athen-Nea Ionia. 1953 gab ich die Schreinerlehre auf und besuchte bis 1956 das staatliche Gymnasium in Kalloni auf Lesbos. Nach einem Jahr Tätigkeit als Landarbeiter in Mithimna besuchte ich November 1957 die Technische Universität Berlin Abteilung Elektrotechnik. Im Februar 1958 mußte ich aus wirtschaftlichen Gründen das Studium aufgeben und in einem Bergwerk in Essen (Nord Rhein Westfalen) arbeiten.

Im Sommersemester 1959 erhielt ich die Zulassung zum Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Nachdem ich im Mai 1964 meine Diplomhauptprüfung bestanden hatte, begann ich unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. K. Ueberreiter meine Diplomarbeit "Auflösungsgeschwindigkeit des Polymethacrylsäuremethylesters in verschiedenen Lösungsmitteln", die ich im März 1965 beendete. Im April 1965 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.

